

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

KOROZNÍ OCHRANA HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JOZEF MINDA

BRNO

2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V
BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIEMATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

KOROZNÍ OCHRANA HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

CORROSION PROTECTION OF MAGNESIUM ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

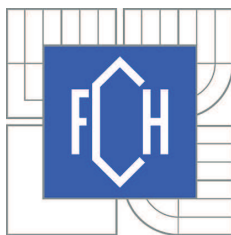
JOZEF MINDA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO

2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0752/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Jozef Minda	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Korozní ochrana hořčíkových slitin

Zadání bakalářské práce:

Rešerše v oblasti korozní ochrany hořčíkových slitin
Provedení experimentu dle údajů z literatury
Návrh a odzkoušení modifikace některého parametru
Zhodnocení výsledků, podložený návrh dalšího postupu

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jozef Minda
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Práce se zabývá alternativním postupem povrchové úpravy běžných hořčíkových slitin AZ31 a AZ91 povlakováním vrstvou fluoridů. Byla provedena syntéza vrstev fluoridů v tavenině NaBF_4 , přičemž se sledovali vlastnosti povlaku v závislosti na nastavených technologických parametrech, především teploty. Na hodnocení povlaku bylo využito rastrovací elektronové mikroskopie (scanning electron microscopy, SEM), světelné mikroskopie (light microscopy, LM) a ponorových testů v 3,0% roztoku NaCl v trvání 1, 8, 24, 48 hod. Kromě toho byl proveden krátkodobý ponorový test v silně korozivní 70% HNO_3 . Povlak byl analyzován energiově-disperzní spektroskopií (energy dispersive spectroscopy, EDS nebo EDX) pro zjištění chemického složení. Testy ukázali velmi dobrou korozní odolnost a ukázalo se, že tímto způsobem vzniká reprodukovatelný kompaktní povlak. Analýza identifikovala vrstvy stechiometrických sloučenin MgF_2 a NaMgF_3 . Zároveň byla provedena aktuální rešerše z oblasti protikorozní ochrany slitin Mg. Připravený povlak byl konfrontován se současnými technologiemi a ve spojení s rešerší byly navrženy možnosti, jakými se může výzkum tohoto druhu povlaku dále ubírat.

Abstract

This work deals with an alternative procedure to conventional surface treatment of magnesium alloy AZ31 and AZ91 by fluoride coating layer. Synthesis of fluoride layers was carried out in the melt of NaBF_4 , while were following coating properties depending on the set process parameters, particularly temperature. The evaluation of coating were used scanning electron microscopy (SEM), light microscopy (LM) and immersion tests in 3.0% NaCl solution of 1, 8, 24, 48 h addition was carried out a short immersion test, in the strongly corrosive 70% HNO_3 . The coating was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS or EDX) to determine the chemical composition. Tests showed very good corrosion resistance and showed that in this way, a reproducible compact coating was formed. The analysis identified a layer of stoichiometric compounds MgF_2 and NaMgF_3 . At the same time was the current research in the field of corrosion protection of Mg alloys. The prepared coating was confronted with current technology and in conjunction with searches were designed options such research can continue this kind of coating proceed.

Klíčová slova

hořčíkové slitiny, koroze, fluoridové povlaky

Keywords

magnesium alloys, corrosion, fluoride coatings

Citace

MINDA, J. *Korozní ochrana hořčičkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

Prohlášení

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
Jozef Minda
6.5.2013

Poděkování

Na tomto mieste by som rád poďakoval všetkým, ktorí mi pomohli vypracovať túto prácu. Osobitne ďakujem Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D za odborné vedenie práce, cenné rady a pripomienky, ako aj konzultantovi Ing. Jakubovi Tkaczovi za jeho rady a pripomienky.

OBSAH

OBSAH	6
1 ÚVOD	8
2 HOŘČÍK	9
2.1 VLASTNOSTI KOVOVÉHO HOŘČÍKU	9
2.2 SLITINY HOŘČÍKU	9
2.3 ZNAČENÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN	10
2.4 VLASTNOSTI NEJVÝZNAMNĚJŠÍCH SLITIN HOŘČÍKU	10
2.4.1 Slitiny na bázi Mg-Al-Zn	11
3 CÍLE PRÁCE	12
4 KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN	13
4.1 FORMY KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN	13
4.1.1 Rovnoměrná koroze	13
4.1.2 Galvanická koroze	15
4.1.3 Koroze při působení napětí, korozní praskání (stress corrosion cracking, SCC)	16
5 ANTIKOROZNÍ OCHRANA SLITIN HOŘČÍKU	17
5.1 CHEMICKÉ KONVERZNÍ POVLAKY	17
5.1.1 Fluoridové konverzní povlaky	17
5.1.2 Alternativní metody tvorby povlaků	19
5.1.2.1 Organické povlaky	19
5.1.2.2 Fyzikální postupy tvorby povlaků	19
5.1.2.3 Kompozitní povlaky	20
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
6.1 PŘÍSTROJE A POMŮCKY	21
6.2 CHEMIKÁLIE	21
6.3 MATERIÁL	21
6.4 ZKOUŠKY MATERIÁLU	21
6.5 POSTUPY	22
6.5.1 Příprava vzorků	22
6.5.2 Příprava povlaku	22
6.5.3 Ponorové korozní zkoušky	22
6.5.4 Odstraňování korozních produktů	22
6.5.5 Metalografická analýza	22
7 VÝSLEDKY	24
7.1 STRUKTURA A SLOŽENÍ POVLAKU	24
7.2 VÝSLEDKY KOROZNÍCH ZKOUŠEK	28
7.2.1 Vzorky po 8 hodinách expozice v NaCl	28
7.2.2 Vzorek po krátkodobé expozici v HNO ₃	30
7.3 APLIKACE POVLAKU PRO RŮZNÉ SLITINY HOŘČÍKU	30
7.4 SLEDOVÁNÍ TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ	32

8	DISKUSE	33
8.1	STRUKTURA A SLOŽENÍ POVLAKU.....	33
8.2	KOROZNÍ ZKOUŠKY	33
8.3	POROVNÁNÍ POVLAKU NA SLITINĚ AZ31 A AZ91.....	34
8.4	TECHNOLOGICKÉ PARAMETRY	34
9	NÁVRHY DALŠÍCH PRACÍ.....	37
10	ZÁVĚRY	38
	LITERATURA.....	38
	SEZNAM SYMBOLŮ	43
	PŘÍLOHA 1.....	44
	PŘÍLOHA 2.....	46

1 ÚVOD

Slitiny hořčíku představují velmi perspektivní materiály, jsou proto předmětem výzkumu. Je to dáno vlastnostmi hořčíkových slitin, především nízkou měrnou hmotností (okolo $1\,700\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Je tedy snahou zvyšovat jejich podíl mezi konstrukčními materiály. Přitom tyto materiály disponují dobrými mechanickými vlastnostmi. Používáním lehkých hořčíkových slitin na konstrukční účely je možno snížit náklady na pohonné hmoty. Kromě toho mají některé slitiny hořčíku potenciál pro medicínální implantáty. Společným negativním rysem hořčíkových slitin je špatná korozní odolnost a z technologických vlastností horší obrobiteľnosť. Především velmi slabá korozní odolnost je zásadním omezením, které brání jejich širšímu rozšíření v průmyslu. Této problematice je věnována předkládaná bakalářská práce.

2 HOŘČÍK

2.1 Vlastnosti kovového hořčíku

Hořčík je lehký stříbrolesklý kov krystalizující v hexagonální těsně uspořádané krystalové soustavě. Je to měkký kujný kov s nízkou hustotou a nízkou tažností. Hustota hořčíku je podobná hustotě beryllia, které je však toxické. Pokud neuvažujeme berylliová okénka rentgenek, je hořčík v současnosti nejlehčím známým konstrukčním materiálem [1]. Zařazuje se do druhé skupiny periodické soustavy prvků a tedy jeho maximální oxidační číslo je II.

Chemicky jde o prvek velmi reaktivní, postavení v elektrochemické řadě napětí kovů mu přisuzuje značně záporný potenciál, tudíž reaguje bouřlivě již se zředěnými roztoky kyselin a při např. styku s vroucí vodou dochází k vylučování vodíku. Za zvýšených teplot reaguje prakticky se všemi nekovy s výjimkou uhlíku [2]. Snadno se oxiduje kyslíkem na MgO. Popis fyzikálních a mechanických vlastností čistého hořčíku je uveden v **Tab. 1** [1,3,4].

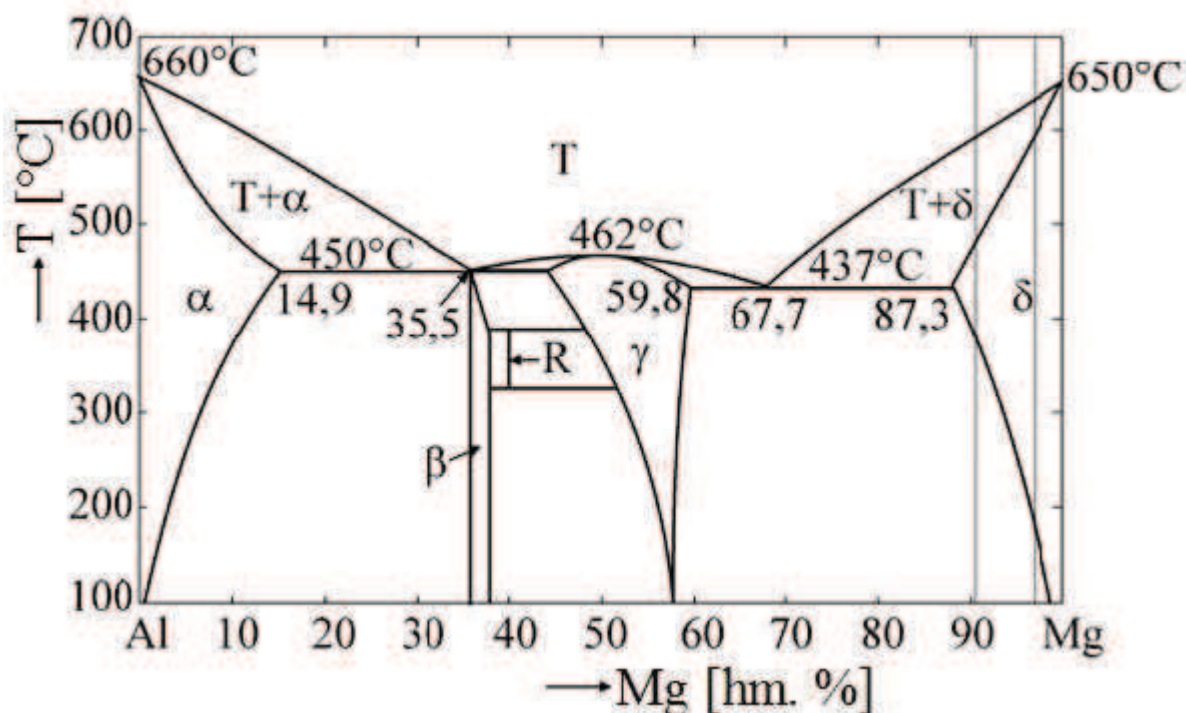
Tab. 1: Fyzikální a mechanické vlastnosti hořčíku [1,3,4]

Atomové vlastnosti	
Atomové číslo	12
Konfigurace elektronového obalu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Atomová hmotnost	$24,305 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hmotnostní charakteristiky	
Hustota (pokojová teplota)	$1\,738 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Změna objemu při tuhnutí	4,2 %
Tepelné vlastnosti	
Teplota tání (atmosférický tlak)	650 °C
Teplota varu (atmosférický tlak)	1 107 °C
Koeficient tepelné roztažnosti	$26,1\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Specifické teplo c_p při 20 °C	$1,025 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Elektrické vlastnosti	
Standardní elektrodový potenciál	-2,37 V
Ionizační potenciál Mg^+	7,65 eV
Ionizační potenciál Mg^{2+}	15,05 eV
Magnetické vlastnosti	
Magnetická permeabilita	1,000 000 12
Mechanické vlastnosti	
Modul pružnosti v tahu	45 GPa
Mez pevnosti (lití stav)	85 MPa
Tvrdost (Mohsova stupnice)	2,5

2.2 Slitiny hořčíku

Hořčík lze tedy charakterizovat dobrou obrobiteľností, dobrými slévárenskými vlastnostmi a nízkou hustotou. Ta je jeho hlavní předností proti jiným konstrukčním materiálům. Nevýhodami však jsou nízký modul pružnosti v tahu, korozní odolnost, tažnost, tepelná roztažnost a také stabilita při vysokých teplotách.

Pro využití vlastností výhodných a eliminaci vlastností nevýhodných jsou prakticky používány slitiny hořčíku s legujícími prvky podle toho, jaké vlastnosti mají být posíleny. Problémem samozřejmě je, že zlepšení jedné vlastnosti může zhoršovat vlastnost jinou. Na Obr. 1 [5] je zobrazen fázový diagram *Mg-Al*. Hliník je nejpoužívanějším legujícím prvkem v běžných slitinách hořčíku.



Obr. 1: Rovnovážný binární fázový diagram systému *Al-Mg* [5]. Šedými úsečkami jsou vyznačeny oblasti odpovídající slitinám AZ91 a AZ31

2.3 Značení hořčíkových slitin

Obvykle se slitiny hořčíku označují dle normy ASTM (American Society for Testing and Materials). Základem normy ASTM je vyjádření také chemického složení slitiny, udává se začáteční písmeno hlavních legujících prvků tedy především Al, Mn, Zn nebo se užije písmena, které je podle dohody přiřazeno danému prvku, případně skupině prvků. Za písmeny označujícími legující prvky se píší čísla označující hmotnostní procenta daného prvků zaokrouhleného na celá čísla v pořadí, v jakém byly prvky uvedeny např. označení AZ31 znamená, že v dané slitině byly jako legující prvky použity: hliník v zastoupení 3 hm. % a zinek v zastoupení 1 hm. %. Přesné složení některých takto značených slitin Mg viz příloha.

2.4 Vlastnosti nejvýznamnějších slitin hořčíku

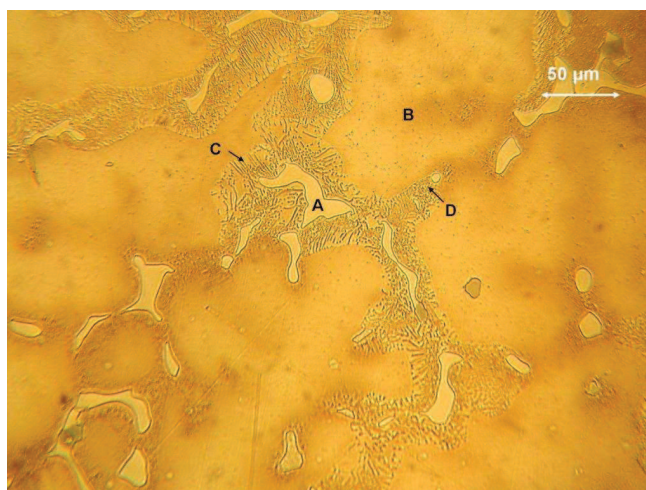
Nejrozšířenějšími slitiny hořčíku jsou ternární sloučeniny na bázi Mg-Al-Zn. Jedná se zejména o komerčně nejznámější slitinu AZ91. Nejnovější s možným velkým potenciálem pro budoucí využití jsou binární slitiny Mg-Li. Těmto je v poslední době věnována velká pozornost pro možnosti využití v automobilovém a elektrotechnickém průmyslu [6]. Kromě zmíněných existuje celá řada používaných špičkových slitin a experimentuje se s legováním dalšími méně běžnými prvky.

2.4.1 Slitiny na bázi Mg-Al-Zn

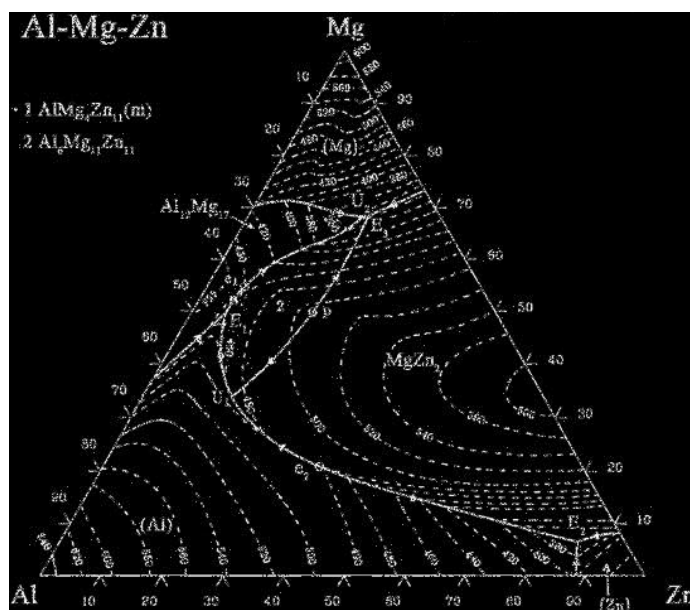
Obsah hliníku se pohybuje v intervalu 1 až 9 hm.% a zinku 0,5 až 3 hm.% (fázové diagramy viz **Obr. 2** a **3** [5 resp. 7]. Rozpustnost hliníku při eutektické teplotě 437 °C je 12,7 hm.%. Přínos hliníku a zinku spočívá zejména ve zlepšení slévárenských a mechanických vlastností.

Námi užívané slitiny jsou značeny AZ91 a AZ31. Obě slitiny mají heterogenní strukturu tvořenou substitučním tuhým roztokem hliníku v hexagonální těsně uspořádané (hexagonal close packed, HCP) mřížce hořčíku (primární tuhý roztok δ) a intermetalickou (Hume-Rotheryho, elektronovou) sloučeninou $Mg_{17}Al_{12}$ (fáze γ). Oproti složení odpovídajícímu rovnovážnému fázovému diagramu (**Obr. 1**) je přítomna též eutektická směs. To, spolu s mírným přesycením primárního tuhého roztoku odpovídá nerovnovážným podmínkám při odlévání slitiny (rychlé chladnutí) [8].

V obou slitinách se dále vyznačují minoritní fáze dalších legur (zejména Zn a Mn), ty však mají z hlediska předkládané práce spíše okrajový význam.



*Obr. 2: Povrch nekorodované slitiny AZ91 leptaný 15 s, zvětšení 400x,
A – intermetalická fáze γ ($Mg_{17}Al_{12}$), B – tuhý roztok hliníku v hořčíku, C – eutektická směs,
D – diskontinuální precipitát fáze γ*



Obr. 3: Ternární fázový diagram systému Mg-Al-Zn [7]

3 CÍLE PRÁCE

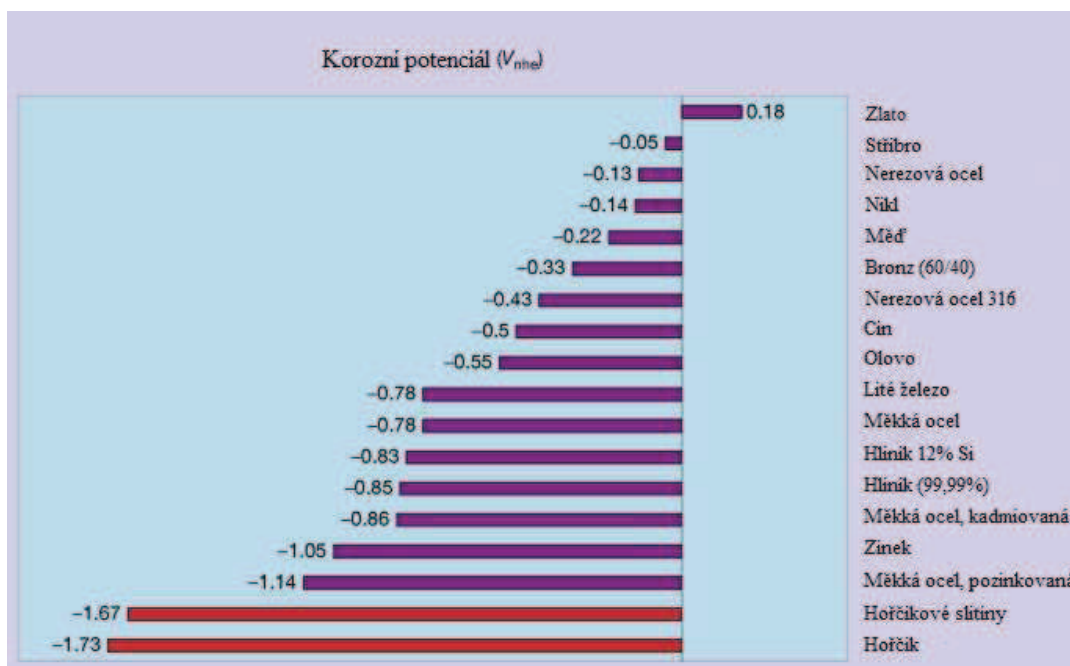
Hlavním cílem práce je reprodukovat a ověřit postup na protikorozi ochranu hořčíkových slitin prostřednictvím modifikace povrchu povlakem na bázi fluoridů uvedeným v práci [9]. Kromě prozkoumání daného postupu byly vyhledány aktuální informace z oblasti užití tohoto postupu. Konkrétní dílčí kroky řešení lze shrnout následovně:

- Literární rešerše k zjištění vývoje v oblasti užití $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pro přípravu ochranných povlaků v letech 2012 - 2013
- Syntéza fluoridového povlaku na slitinách AZ31 a AZ91 dle [9].
- Návrh a realizace úpravy parametrů ve smyslu větší ekonomičnosti a bezpečnosti procesu s následným hodnocením vlivu na kvalitu povlaku.
- Návrh dalších prací v dané výzkumné oblasti.

4 KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

4.1 Formy koroze hořčíkových slitin

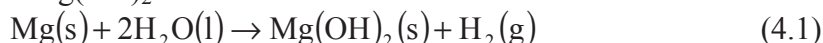
Z chemického hlediska je hořčík velice reaktivní prvek s nízkým standardním elektrodoovým potenciálem a to se projevuje i na korozní odolnosti v řadě prostředí. Všechny kyseliny silně napadají a rozpouštějí kovový hořčík. Naopak většina z organických sloučenin: alifatické a aromatické uhlovodíky, ketony, ethery, glykoly aj. mají velmi malý účinky na korozi slitin Mg. Korozní účinek ethanolu je malý, zato bezvodý methanol napadá slitiny silně. Kyselé nápoje z potravinářství jako ovocné džusy, sycené nápoje, mléko, apod. způsobují rovněž měřitelné korozní poškození. Hořčíkové slitiny jsou odolné vůči působení většiny plynů včetně chlóru. Platí to však pro suché plyny. V přítomnosti malého množství vlhkosti se zde tvoří kyseliny a přítomnost Cl_2 nebo SO_2 pak způsobuje silné poškození kovu. V amoniakální atmosféře je opět odolnost těchto slitin dobrá. Korozní poškození kyslíkem je značně závislé na teplotě, to ale někdy není důležité, protože za rizikových teplot je již použití slitin Mg limitováno odolností proti creepu. Agresivita půdních prostředí závisí na pH. Nejvyšší korozní rychlost je u kyselých půd [10]. Obr. 4 [10] uvádí porovnání korozních potenciálů u různých kovových materiálů v roztoku NaCl.



Obr. 4: Korozní potenciály kovových materiálů v neutrálním roztoku NaCl [10]

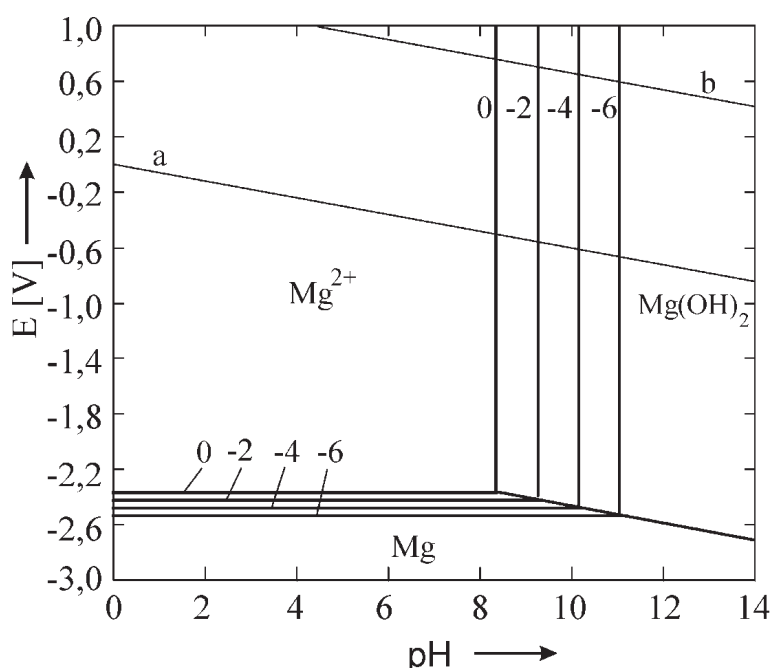
4.1.1 Rovnoměrná koroze

V prostředích venkova, většiny průmyslových prostředích a v přímořských oblastech poskytuje značnou ochranu šedá oxidová vrstva vytvořena oxidací po kontaktu kovu se vzduchem. Ve vodním roztoku může vznikat ochranná povrchová vrstva v alkalickém prostředí. Tuto vrstvu tvoří $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vzniklý v průběhu korozní reakce přičemž se může zvyšovat pH takového roztoku. Hořečnatý kationt ve vodném roztoku hydrolyzuje za produkce krystalického $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a vodíku. Souhrnně:



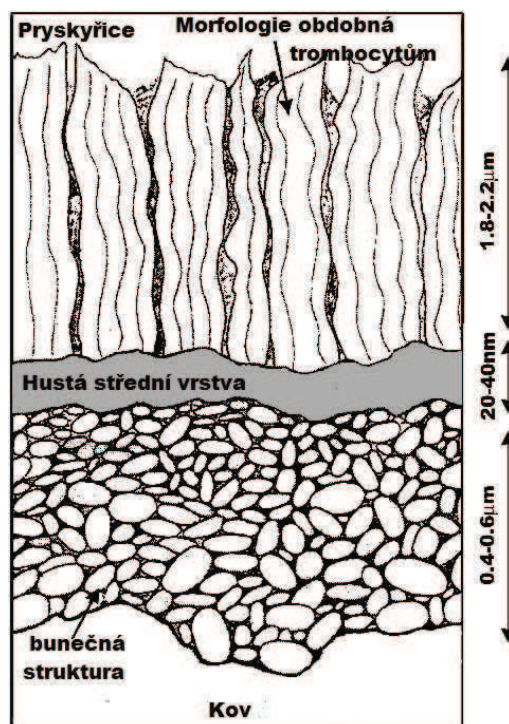
Film $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vytvořený na povrchu má hexagonální strukturu minerálu *brucit*, kde je střídavě vrstven hořečnatý kationt a hydroxidové anionty. Bylo zaznamenáno, že u tohoto

filmu dochází k praskání. Není zcela jasné, zda za to může povaha filmu samotného nebo vývoj vodíku během reakce tvorby filmu [11]. Hodnota Pilling-Bedworthova poměru je 1,77. Naznačuje to určitou schopnost pasivace. Podle Pourbaixovho diagramu (viz **Obr. 5** [12]) je při pH vyšším než 11 hořčík ve stavu pasivity při tvorbě $\text{Mg}(\text{OH})_2$. V neutrálním a kyselém prostředí je hořčík korozně napadán. Struktura pasivní vrstvy hořčíku je schematicky znázorněna na **Obr. 6** [11]. Kvazi-pasivní vrstva na Mg je však mnohem méně stabilní a odolná vrstva než je tomu v případě Al. Obecně lze konstatovat, že amorfnní pasivní vrstvy mají mnohem lepší protikorozní vlastnosti, než je tomu u krystalických vrstev. Platí to i o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Existují dva hlavní způsoby porušení pasivní vrstvy: konverze pasivní vrstvy na rozpustné hydrogenuhličitan, siřičitan a sírany nebo stimulací chloridovými ionty [10].



Obr. 5: Pourbaixov diagram diagram hořčíku [12]

Přípravou povlaků MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na hořčíkových slitinách metodou anodické elektrodpozice se zabývá Lei a kol. v práci [13]. Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie SEM, EDS analýzy a röntgenové difrakce (X-ray diffraction, XRD) zkoumají vývoj morfologie, strukturu a složení anodického filmu na Mg slitině. Povlak MgO byl vytvořen anodickou elektrodpozicí v 6M roztoku KOH, zatímco povlak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se vytvoří elektrolytickou pasivací z 10M roztoku KOH a může být kalcinací na vzduchu při 450 °C převeden na vrstvu MgO . Bylo tedy dokázáno, že při vyšší koncentraci OH^- iontů nastane rychlá nukleace a růst krystalů $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a tyto lze převést na MgO tepelným procesem. Potenciodynamická měření dokazují, že vrstvy MgO poskytují výrazné zvýšení korozní ochrany Mg slitiny oproti samotnému kovovému hořčíku.



Obr. 6: Schéma třívrstvé struktury oxidové vrstvy na Mg [11]

4.1.2 Galvanická koroze

Při styku s jiným kovem nastává silný galvanický efekt. Toho může být sice využito ke katodické ochraně jiných kovů (za použití hořčíkové slitiny jako obětované anody) pro uplatnění samotných hořčíkových slitin to však je velmi nevýhodná vlastnost. Tyto slitiny nepodléhají jenom galvanické korozi způsobené kontaktem s jiným kovem, ale také tzv. korozi ve formě mikrog galvanických článků. Způsobuje ji potenciálový rozdíl mezi katodickou a anodickou oblastí v rámci slitiny. Nejdůležitější příčinou vzniku mikročlánků je přítomnost fáze $Mg_{17}Al_{12}$ (viz Obr. 2). Tato fáze má dle [14] volný korozní potenciál $-1,31$ V, zatímco δ – tuhý roztok vykazuje hodnotu $-1,55$ V. Tuhý roztok je tedy anodičtější o $0,24$ V, což je rozdíl, který má naprosto zásadní význam pro korozi slitin AZ91 a AZ31. V případě vzniku mikročlánků jde o velice nebezpečný druh lokalizované koroze vedoucí k tvorbě důlků. Může nastávat rozpouštění okolní matrice a ztráta mechanických vlastností materiálu.

Mathieu a kol., se v práci [14] věnovali výzkumu koroze hlavních fází přítomných ve slitině AZ91. Korozní odolnost byla studována ve vodě ASTM D1384 při pH 8,5. Charakterizace čistých, syntetizovaných fází byla provedena dle hodnot korozního potenciálu, polarizačního odporu a korozních křivek. Obsah hliníku v oxidové vrstvě byl změřen röntgenovou fotoelektronovou spektroskopií (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Bylo zjištěno, že korozní rychlost v použité vodě o daném pH značně závisí na obsahu hliníku, korozní potenciál se růstem obsahu Al zvyšuje a klesá korozní proud. Důležitým poznatkem bylo, že galvanický proud je až dvojnásobný, když fáze γ obsahuje i zinek a to je případ dvoufázových slitin AZ91.

Práce [15] Parda a kol., se zabývá protikorozními vlastnostmi tepelně stříkaných povlaků hliníku (thermal sprayed aluminium coating, Al-TS) na slitiny AZ31, AZ80, AZ91D. Na hodnocení bylo použito ponorového testu v 3,5% NaCl, elektrochemických a gravimetrických měření. Morfologie byla zkoumána pomocí SEM s použitím analýzy EDS. Povlaky na báze stříkaného Al se vyznačovaly vysokou porozitou a špatnou korozní odolností. Působili jako

akcelerátory galvanické koroze. Až pomocí ošetření lisováním za studena (cold-pressed thermal sprayed aluminium coating, Al-TS + CP) byl vytvořen povlak s lepší přilnavostí, homogennitou a malou porozitou.

4.1.3 Koroze při působení napětí, korozní praskání (stress corrosion cracking, SCC)

Jednou z největších překážek v uvádění hořčíkových slitin do praxe je jejich citlivost ke korozi typu SCC. Ve stručnosti se jedná o proces, kdy korozní důlek je iniciačním místem vzniku trhliny, a naopak, tahové mechanické napětí rozevírající trhlinu napomáhá postupu koroze do materiálu. Tento jev se obzvláště silně projevuje při dynamickém mechanickém namáhání materiálu, tedy jako tzv. vysoko- nebo nízkocyklová únava, charakterizovaná tzv. Wöhlerovými křivkami [16].

U námi užívaných slitin je pro zvýšení rizika SCC postačující prostředí destilované vody. Znamená to, že jde o velký problém i v reálných podmínkách, prokázáno také v 3% roztoku NaCl. Mechanismus SCC, který se zde nejvíce uplatňuje je vodíková křehkost (hydrogen embrittlement, HE). Bylo prokázáno, že v důsledku SCC může materiál selhat již při 30 % meze kluzu [10,17]. Oblast výzkumu tohoto typu koroze zahrnuje velké množství prací, zabývající se vlivem prostředí, chemického složení, tepelných podmínek, mechanismů a dopadů. Není možné specifikovat jednotný princip příčin a ochrany proti SCC u slitin Mg. Obecně lze uvést některé základní aspekty. Literatura [18] uvádí, že slitiny hořčíku obsahující více než 1,5% hliníku jsou citlivé, dále pak tvářené slitiny jsou náchylnější než lité.

Choudhary a Singh Raman se v práci [19] věnují schopnosti udržet si mechanické vlastnosti lité slitiny AZ91D a vysoce čisté slitiny Mg₃Zn1Ca připravené litím s indukčním tavením pod atmosférou argonu. Mechanické vlastnosti byly hodnoceny po expozici v modifikovaném roztoku simulovaných tělních tekutin (modified simulated body fluid, m-SBF). Testy byly vedeny pomalou deformací v tahu (slow stress rate tensile, SSRT). Citlivost slitin na SCC pak byla vyhodnocena sledováním lomových ploch s pomocí SEM. Byla prokázána citlivost na SCC u obou slitin ve fyziologickém prostředí. Při dané rychlosti namáhání se projevila větší odolnost u slitiny AZ91D. Z lomové studie vyplývá, že hlavním mechanismem zde bylo transkrystalové praskání.

Uematsu, Kakiuchi a Nakajima v práci [20] zkoumali korozi typu SCC na tvářené slitině AZ31, pomocí testu kompaktního zatížení (compact tension, CT) v roztocích NaCl o koncentracích 0,5; 3,0 a 8,0 %. V průběhu testu byl udržován konstantní katodový potenciál. Hodnoty potenciálů, při kterých se měřilo jsou -1,5; -2,5 a -3,0 V. Podle Pourbaixova diagramu se tyto hodnoty nacházejí v oblasti aktivity, hraniční oblasti a oblasti imunity hořčíku. V oblasti aktivity dominuje anodické rozpuštění na čele trhliny a rychlost šíření lomu se zvětšovala s narůstající koncentrací NaCl. V oblasti imunity a hraniční oblasti se v 3% roztoku NaCl projevila vodíková křehkost a korozní produkty se soustředily na povrchu lomu. Při nižších potenciálech docházelo ke zvyšování obsahu pohlčeného vodíku v mřížce kovu. Rychlost šíření lomu je v těchto oblastech větší, z důvodu výskytu HE.

Předcházející práce pojednávají o korozním chování a mechanismu SCC slitin Mg v různých prostředích a vlivu vnějších podmínek, přičemž souhlasně popisují dominantní vliv vodíkové křehkosti. Jiný pohled poskytuje práce [21] Winzera a kol., která tuto problematiku hodnotí z pohledu fázového složení a struktury slitin. Porovnává mechanismus a poškození materiálu díky SCC u jednofázových slitin AZ31, AM30 a dvoufázové slitiny AZ91. Hodnotí se morfologie lomového poškození pomocí SEM. Mechanismus SCC u slitin AZ31 a AM60

zahrnuje lokalizované rozpouštění, tyto mechanismy jsou však odlišné. U AZ31 se projevuje prodlužování mikrodůlků v kvazi-krystalových fazetách, je důkazem mechanismu koalescence. Celkově se však jedná o velmi sporně napsaný článek. Slitinu AZ31 je sice s přihlédnutím k fázovému diagramu na **Obr. 1** možno vhodným tepelným režimem připravit jako homogenní, tvořenou jedinou fází (tuhý roztok δ), u slitiny AM30 je s ohledem na minimální rozpustnost Mn v hořčíku i v hliníku tato varianta méně pravděpodobná, zejména však sám autor ve svém článku prezentuje mikrografie struktur uvedených slitin, které jsou na první pohled minimálně dvoufázové. Z tohoto důvodu doporučujeme uvažovat zmíněné výsledky pouze s rezervou.

5 ANTIKOROZNÍ OCHRANA SLITIN HOŘČÍKU

5.1 Chemické konverzní povlaky

Podstatou vzniku konverzního povlaku je reakce kovového povrchu s prostředím. Povlak tedy vzniká jako produkt chemické reakce a obsahuje různé chemické sloučeniny pocházející z kovu a složek lázně. Typickými znaky těchto povlaků jsou dobrá přilnavost a nerozpustnost ve vodě a dalších rozpouštědlech. Výhodou je možnost impregnovat nebo nanášet nátěrové systémy. Používá se široké škály konverzních povlaků mnoha typů [10,22]. U hořčíkových slitin se donedávna provádělo hlavně chromátování, nyní se pozornost zaměřila na alternativy, především fluoridové povlaky, ale také povlaky na bázi ceru, povlaky na bázi alkalického manganistanu nebo zinkově-manganaté fosfátování, a jiné povlaky z roztoků elektrolytů.

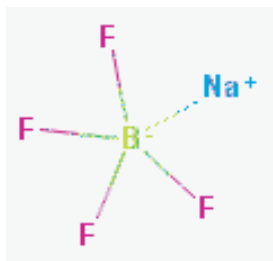
5.1.1 Fluoridové konverzní povlaky

Tato práce navazuje na práci [23] obhájenou v roce 2012, ve které byla rozebrána problematika aktuálního stavu korozní ochrany hořčíkových slitin. Popis současného stavu je podán dosti komplexně. Některé z diskutovaných technologií (niklové povlaky, kompozitní zpevněné povlaky, biokompatibilní povlaky a fluoridové povlaky), byly dále zvoleny za klíčové směry vývoje v rámci naší pracovní skupiny. Značná pozornost byla v uvedené práci věnována fluoridovým konverzním povlakům.

Základním způsobem přípravy fluoridového konverzního povlaku je ponor v roztoku kyseliny fluorovodíkové HF. Tento způsob je ve výše uvedené práci odkázán na studii [24] autora Chiu a kol., kteří povrchově upravují čistý hořčík ponorem v 48 hm.% HF pro zlepšení korozní odolnosti vůči působení tělních tekutin. Dále práce [25] autorů Conceicao a kol., kteří studují vliv koncentrace HF a doby expozice na strukturu a vlastnosti vrstev. Zabývají se také možností dalších polymerních vrstev polyakrylonitrilu (PAN), polyvinylidenfluoridu (PVDF) a polyetheriminu (PEI) aplikovaných na povlak MgF_2 . Konkrétně slitinou AZ31B a její úpravou expozicí v roztoku HF o koncentraci 50 hm.% se zabývají Yans a kol., v práci [26]. Pasivační vlastnosti povlaku z HF zkoumá také Li a kol., v práci [27]. Zjišťují, že takto připravená fluoridová vrstva nevykazuje dlouhodobé pasivační účinky v roztoku bez aniontů F^- . Při určitém poměru H_2SO_4 k HF dojde k rozpuštění slitiny. Tyto výsledky byly v zásadě potvrzeny našimi vlastními experimenty, které prokázaly, že tyto povlaky vznikají velmi pomalu a jejich odolnost je nízká.

V rámci práce [23] byl rozebrán méně běžný způsob syntézy fluoridového konverzního povlaku reakcí v tavenině $Na[BF_4]$, publikovaný autory Yamamotou, Ohsem a Tsubakinem v práci [9]. Komplexní sůl $Na[BF_4]$ se strukturním vzorcem uvedeným na **Obr. 7** se používá jako fluorační činidlo (podle výrobce, společnosti Qingdao On Billion Industrial Co., Ltd).

Vzorek slitiny AZ31 byl vložen na 24 hodin do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ přičemž byla udržována konstantní teplota $450\text{ }^\circ\text{C}$. Difrakční analýzou byla identifikována stechiometrická sloučenina NaMgF_3 . Ponorové korozní zkoušky ukázali výrazné zvýšení korozní odolnosti v 1,0% roztoku NaCl bylo korozní napadení pozorováno až po 15 dnech, v 1,0% roztoku HNO_3 po 10 hodinách a v 1,0% roztoku H_2SO_4 po 50 minutách. Tento článek byl základním impulsem a námětem pro předkládanou práci.



Obr. 7: Strukturní vzorec komplexní soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$

Postup práce byl konfrontován s pokračováním výzkumu autorů tohoto článku. Autoři Yamamoto, Terawaki a Tsubakino publikovali práci [28], kde navazují na předchozí výzkum a spojují dvě techniky, expozici v tavenině a depozice povlaku fyzikálním napařováním (physical vapour deposition, PVD). Tento proces byl proveden na vzorky komerční slitiny AZ31B. PVD technika byla použita pro aplikaci povlaku v rozsahu teplot $823\text{--}973\text{ K}$, při udržování teploty substrátu na 523 K . Následoval ponor do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při teplotě 693 K po různé doby expozice. Byly provedeny korozní zkoušky v 0,02M roztoku HCl a test v solné mlze. Struktura byla hodnocena pomocí transmisní elektronové mikroskopie (transmission electron microscopy TEM) a röntgenové difrakční analýzy XRD. Na základě testů byla potvrzena odolnost i v kyselém prostředí. Vložená mezivrstva připravená pomocí PVD zvýšila odolnost proti poškrábání. Analýza povrchu ukázala přítomnost dvou vrstev stechiometrických sloučenin, primární MgF_2 a sekundární NaMgF_3 . Vrstva byla tvořena zrnky o průměru $0,5\text{--}1,0\text{ }\mu\text{m}$ bez defektů. Většinou složkou v difrakčním spektru byla indexována fáze MgF_2 .

Dále byla provedena sekundární rešerše, zaměřená na publikace citující [28], neboť tato práce je stěžejní pro náš výzkum a bylo třeba ověřit, zda jsou ve světě další pracoviště rozvíjející publikovanou metodu. Lze konstatovat, že ne a že všechny prozkoumané články citují práci [28] jen jako alternativu přípravy fluoridových povlaků. Přesto však při jejich studiu byly zachyceny alespoň některé konkrétní informace obecnějšího rázu, avšak s přímou souvislostí pro volbu výzkumných metod. Případně tyto výsledky mohou sloužit jako srovnávací hodnoty pro námi dosahované charakteristiky povlaků. Následuje stručný souhrn výsledků této sekundární rešerše.

Pereda a kol., v rámci práce [29] pouze konstatují vysokou odolnost fluoridových povlaků a ve své další publikaci [30] konstatují vliv přítomnosti chloridů na schopnost fluoridů vytvářet vrstvu.

Alonso a kol. v práci [31] rovněž konstatují odolnost fluoridových povlaků při jejich nízké toxicitě.

Autoři Virtanen a Sannakaisa ve svém přehledovém článku [32] shrnují v podstatě celou problematiku biokompatibilitu hořčíkových slitin (s důrazem na jejich odlišnosti ve složení), článek studii [28] je však opět pouze citován jako alternativa.

Heakal, Tantawy a Shehata v práci [33] v podstatě jako jediní diskutují existenci sloučeniny NaMgF_3 vznikající v přítomnosti NaF . Další informace rozvíjející článek [28] však opět nebyly nalezeny.

Grillo, Alvarez, Fernández Lorenzo de Mele se v studii [34] zabývají účinky degradace hořčíku ošetřeného fluoridovým konverzním povlakem na buněčnou linii UMR-106. Tato informace je pro náš výzkum důležitá z hlediska směřování dalších prací hodnotících biokompatibilitu námi připravených povlaků. Ve spolupráci s patřičně zaměřenými spolupracujícími ústavy budou tyto buněčné linie pořízeny a nadále využívány.

Mao, Yuan a Niu v práci [35] zmiňují fluoridové povlaky na slitině Mg-Nd-Zn-Zr pro účely biologicky rozložitelných kardiovaskulárních stentů. I tato slitina bude na základě tohoto poznatku pro další výzkumy zajištěna. Důležitým konstatováním je, že vrstva MgF_2 má dobrou účinnost proti agregaci krevních destiček, což je velice příznivé pro materiál, který má být jako implantát v přímém kontaktu s krví.

5.1.2 Alternativní metody tvorby povlaků

Následující odstavce byly do předkládané práce zařazeny víceméně pro úplnost. Z našeho pohledu se jedná spíše o kuriozity a zajímavosti z oblastí principiálně odlišných technologií povrchových úprav.

5.1.2.1 Organické povlaky

Moderní technikou uplatňovanou v oboru povrchových úprav je technika sol-gel. Je to běžný způsob přípravy nátěrových systémů. Přílnavost těchto vrstev je obzvlášť dobrá vznikem kovalentních vazeb mezi kovem nebo jeho oxidem a filmem povlaku. Hu a kol., se v práci [36] věnují výzkumu organických povlaků na báze různých silanů připravených technikou sol-gel na povrchu slitiny AZ91D. Syntetizují povlaky vázané se substrátem různými elektron-donorními nebo akceptorovými funkčními skupinami. V této studii porovnávají povlaky s ethylenovými a glycidoxypropylovými skupinami.

Organické konverzní povlaky se používají jako inhibitory koroze a pro potřeby nátěrových nebo pigmentových systémů. Chen, Li a Lian v článku [37] zkoušejí korozní odolnost organo-hořečnatého komplexního konverzního povlaku (organic-magnesium complex conversion coating OMCC) z roztoku s obsahem aromatických benzenových kruhů vázaných na povrch slitiny AZ91D.

Podobně je využita technika sol-gel i v práci [38], kterou zpracoval Brusciotti a kol. Základem jejich povrchové úpravy na slitině AZ31 byly hybridní povlaky na báze epoxidů se silanovými komponentami. Značné zlepšení korozní odolnosti bylo dosaženo u povlaku (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES) a 3-aminopropyltrimethoxysilan (APTMS). Přítomnost aminoskupiny vede k lepší a hustší polymerní síti povlaku jak vyplývá z porovnání povlaků APTES a APTMS oproti (3-glycidopropyl)trimethoxysilanu (GPTMS) a tris(trimethylsilyl)fosfátu (TMSPH), které amino skupinu neobsahují.

5.1.2.2 Fyzikální postupy tvorby povlaků

Do skupiny fyzikálních postupů, které byly na hořčíkových slitinách vyzkoušeny, se řadí laserem nebo plazmou asistované nanášení v plynné fázi, nástřik tepelným sprejem a metoda nanášení povlaků z plynné fáze fyzikálním napařováním PVD nebo metoda chemického napařování (chemical vapour deposition, CVD) na povrch, která je již i metodou, kde probíhá chemické reakci. Znakem těchto technik je však velká investiční náročnost [22]. Všechny tyto

metody nejsou u hořčíkových slitin příliš využívány. Potenciál by mohly podobně jako u jiných lehkých kovů mít metody CVD a PVD.

Ishizaki s kolektivem, publikovali práci [39], kde se zabývají chemickou stabilitou a korozní odolností super hydrofobní vrstvy deponované na slitině AZ31 procesem mikrovlnného plazmaticky rozšířeného chemického napařování (microwave plasma enhanced chemical vapour deposition, MPECVD). Prokázán byl také vliv hydrofobnosti na zvýšení korozní odolnosti.

5.1.2.3 Kompozitní povlaky

Jsou to povlaky vylučované elektrochemicky. Obsahují pevné částice, které se společně s povlakem vylučují z roztoku. Matricí je v tomto případě kovový povlak, ve kterém je rozptýlena disperzní fáze. Platí synergie vlastností obdobně jako u jiných kompozitních materiálů. Povlaky kombinují vlastnosti kovů, dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, plasticitu s vlastnostmi nekovů, žáruvzdornost, chemickou odolnost, tvrdost, otěruvzdornost, mazací schopnost atd. [22].

V studii [40] autoři Bakhsheshi-Rada, Idrisa a Abdul-Kadira shrnují tvorbu kompozitních povlaků na bázi nano-hydroxyapatit/fluorid hořečnatý (nano-HA/MgF₂) a dihydrátu fosforečnanu vápenatého/fluoridu hořečnatého (DCPD/MgF₂). Nejdříve byl syntetizován fluoridový konverzní povlak, pak následovala elektrochemická depozice (electrochemical deposition ED) na biodegradovatelných slitinách Mg-Ca-Zn. Účinnost povlaku byla zkoumána elektrochemickými zkouškami a ponorovým testem v Kokubově roztoku. Mezi těmito dvěma povlaky prokázal lepší odolnost povlak nano-HA/MgF₂, je zajímavým kandidátem pro ošetření biodegradovatelných slitin Mg-Ca-Zn, které mohou být využity pro medicínské aplikace.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Přístroje a pomůcky

Běžné laboratorní sklo, brusné kotouče SiC zrnitosti 60-1200 (Hermes), diamantová pasta 1 μm (Urdiamant), bruska MTH-1031 (MTH Hrazdil), světelný mikroskop Axio Observer Z1m (Zeiss), elektronový rastrovací mikroskop JSM-7600F (Jeol), digitální fotoaparát Olympus C-3000, vařič 310990010 (ETA), ultrazvuková lázeň Kraitex 5, lis CitoPress-10 (Streuers), pila Diskotom-6 (Streuers), vrtačka PSB 500 RE (Bosch), pH metr GMH 3530 (Greisinger), analytické váhy (Sartorius), fén Shower 2000 (Elite), ohřevná pírka, odporový teploměr GTH 1150 (Greisinger), ocelový kelímek.

6.2 Chemikálie

Destilovaná voda (FCH VUT v Brně, vodivost $< 0,7 \mu\text{s}/\text{cm}^2$), ethanol (96%, Lihovar Kolín), kyselina chlorovodíková (35%, Lachner), kyselina dusičná (65%, Lachner), oxid chromový (čistý, Dorapis), chlorid sodný (čistý, Dorapis), dusičnan stříbrný (čistý, Dorapis), chroman draselný (čistý, Dorapis), chroman stříbrný (připravený reakcí chromanu draselného a dusičnanu stříbrného, vyloučený chroman stříbrný poté odfiltrován), fluorid vápenatý (čistý, Lachema), fluorid hořečnatý (čistý, Reachim SSSR), tetrafluoroboritan sodný (čistý, Sigma-Aldrich).

6.3 Materiál

Na experimenty byly použity gravitačně odlité hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91. Obě slitiny byly získány v rámci spolupráce na FSI VUT v Brně. Toto pracoviště rovněž poskytl výsledky analýzy složení (**Tab. 2**) a hustoty ($\rho = 1,8198 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) slitiny AZ91.

Tab. 2: Chemické složení použitých slitin

slitina	AZ31 (dle normy)			AZ91		
obsah prvků	Al [%]	Zn [%]	Mn [%]	Al [%]	Zn [%]	Mn [%]
	2,5–3,5	0,7–1,3	0,2 min	8,90	0,68	0,20

6.4 Zkoušky materiálu

Pro hodnocení korozní odolnosti byly uskutečněny *ponorové zkoušky* v 3,0% NaCl (dlouhodobé) a v koncentrované HNO_3 (krátkodobé).

Morfologie a struktura slitin bez úprav a s povrchovou úpravou fluoridovým povlakem byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a světelného mikroskopu (LM).

Analýza chemického složení slitin, povlaků a korozních produktů byla provedena metodou EDS analýzy.

6.5 Postupy

6.5.1 Příprava vzorků

Z odlitých ingotů byly nařezány vzorky ve tvaru kvádrů. U některých vzorků byl pro pozdější ponorové testy vyvrtán otvor. Povrch vzorků byl vybroušen na brusce (rychlost broušení asi 300 otáček/min), SiC brusným papírem o zrnitostech: 60, 220, 400, 600 až na finální zrnitost 1 200. Vzorky byly před dalším použitím opláchnuty vodou a vloženy do ultrazvukové odmašťovací lázně s acetonem na 5 minut. Následoval oplach vodou a ethanolem a důkladné vysušení celého povrchu vzorku proudem teplého vzduchu. Vzorky byly změřeny pomocí posuvného měřidla a zváženy na analytických vahách. Vzorky pak byly použity pro experiment nebo byl pro charakterizaci připraven standardní metalografický výbrus zalisováním a broušením.

6.5.2 Příprava povlaku

Do keramické pece byl vložen ocelový kelímek s obsahem NaBF_4 . Ohřevem se vytvořila tavenina NaBF_4 , do níž byl vložen vzorek slitiny. Teplota v peci byla monitorována a udržována na 420-450 °C po dobu 2,5 hodin. Vzorek byl poté vyjmut z taveniny a opláchnut destilovanou vodou. Pro odstranění zbytků taveniny, nečistot a sekundární vrstvy byl vzorek vyvařen na 10 minut v destilované vodě.

6.5.3 Ponorové korozní zkoušky

Vzorky byly upevněny drátkem na skleněnou tyčinku a ponořeny do 3,0% roztoku NaCl, které se použilo jako standardní korozní prostředí při laboratorní teplotě. Expoziční doby v tomto roztoku činily 1, 8, 24 a 48 hodin. Byly testovány vzorky s povlakem i referenční vzorky bez povlaku. Na zjištění odolnosti povlaku v agresivním prostředí byly vzorky ponořeny do kyseliny dusičné o koncentraci 70% a to v době nejvíce 300 sekund. Po korozních zkouškách byly vzorky z roztoku vyjmuty, opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem. Nakonec byly důkladně osušeny.

6.5.4 Odstraňování korozních produktů

U vzorků bez ošetření bylo použito obecného postupu k odstranění korozních produktů pro slitiny hořčíku. Vzorky byly na 1 minutu ponořeny do 15% roztoku oxidu chromového s přídavkem 5 g chromanu stříbrného při teplotě 95-100 °C. Po odstranění korozních produktů byly vzorky zváženy na analytických vahách a byla vypočtena korozní rychlost. Pro odstranění korozních produktů povlakovaného vzorku a samotného povlaku nebylo v této práci nalezeno adekvátní chemické činidlo.

6.5.5 Metalografická analýza

Pro vyhodnocení koroze na zkoušených vzorcích byla provedena metalografická analýza. Nejdříve po korozní zkoušce byl povrch vzorku vizuálně prozkoumán. Vzorky byly zalisovány do bakelitu a vybroušeny SiC brusným papírem až na jemnost 1 200, při rychlosti broušení 300 otáček/minutu. Následovalo doleštění na leštícím kotouči DP Mol s nanesenou diamantovou pastou 1 μm při rychlosti 120 otáček/minuta (jako smáčedlo se použil ethanol). Připravené výbrusy byly prozkoumány pomocí LM. Byly vybrány zkorodované oblasti. Oblasti koroze a povrch slitiny byl následně prozkoumán s využitím SEM a zároveň byla vykonána analýza EDS pro identifikaci prvkového složení.

Referenční vzorky bez povlaku, které nebyly použity v korozních testech, byly prozkoumány pomocí LM s polarizačním filtrem pro zobrazení morfologie a struktury použitého materiálu. Výbrusy byly připraveny výše uvedeným postupem a vzorky byly leptány ponořením do modifikovaného leptadla pikral (0,4 g kyseliny pikrové; 0,7 ml destilované vody; 0,3 ml kyseliny octové a 40 ml ethanolu) na dobu cca 10 – 20 s. Po vyjmutí byl vzorek opláchnut v destilované vodě, ethanolu a důkladně osušen proudem teplého vzduchu.

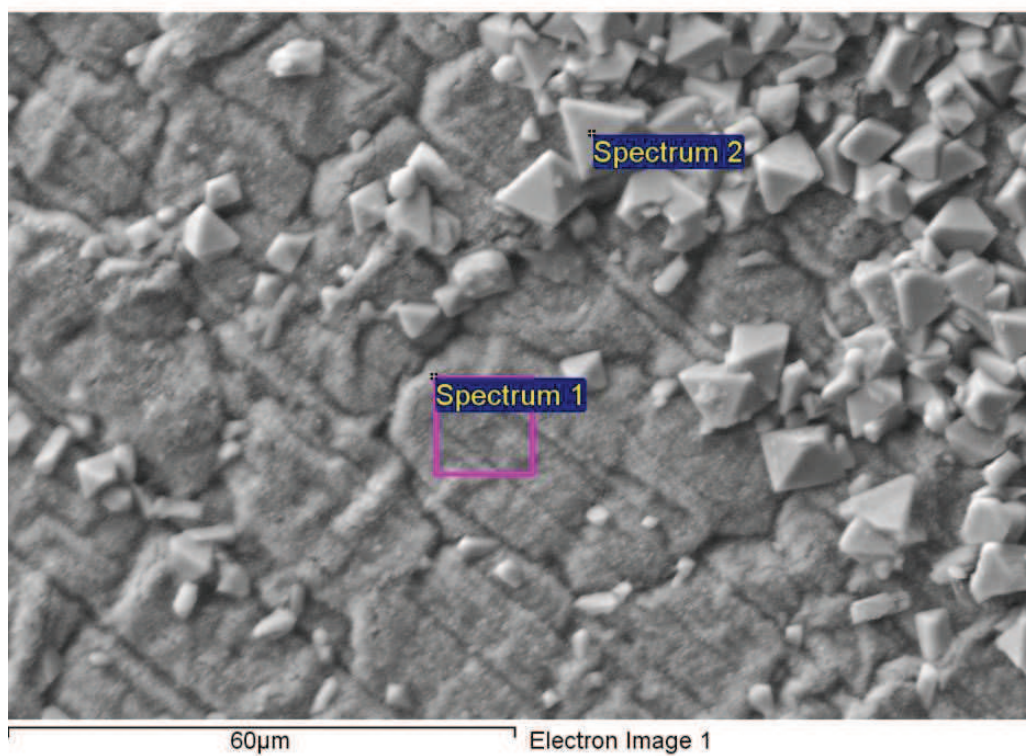
7 VÝSLEDKY

7.1 Struktura a složení povlaku

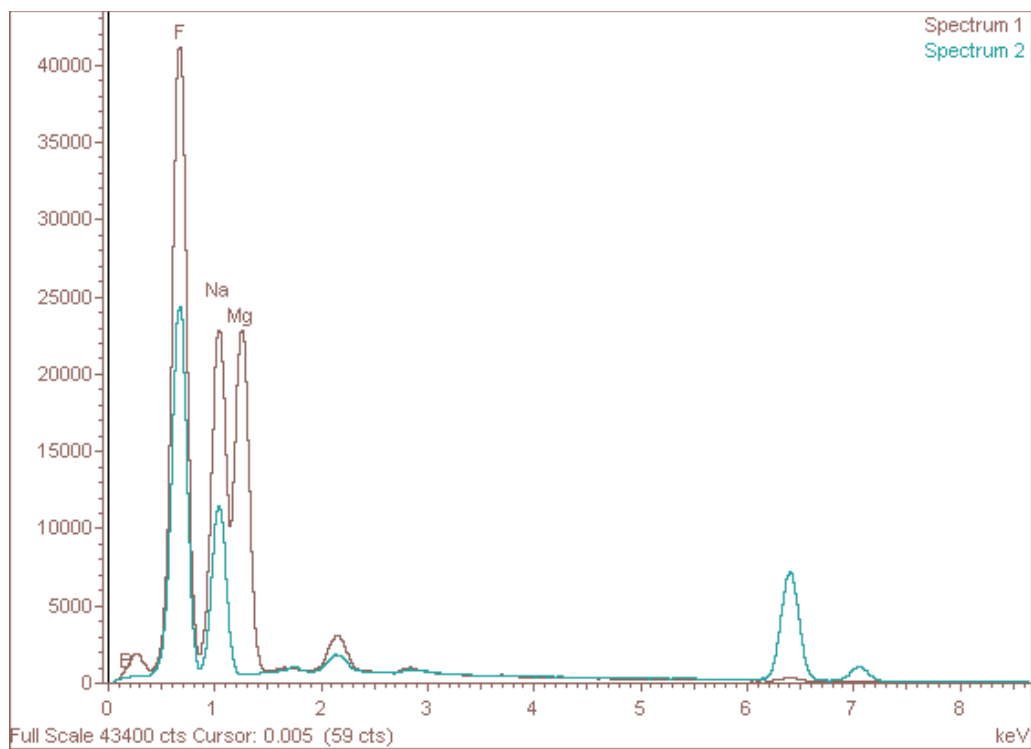
Na **Obr. 8** je zobrazen snímek ze SEM, kde je pozorována struktura připraveného povlaku na vzorku slitiny AZ31. Snímek byl pořízen na vzorku bezprostředně po procese povlakování, opláchnutém pouze destilovanou vodou. Povrch je analyzován na zjištění prvkového složení a to v místě samotného povlaku a na krystalu pocházejícím z taveniny NaBF_4 . **Obr. 9** představuje spektra analyzovaných pozic na povlaku a krystalu taveniny NaBF_4 . Tato analýza dokazuje přítomnost stechiometrické sloučeniny NaMgF_3 , která tvoří povlak. Analýza krystalu zase prokazuje jeho původ v tavenině NaBF_4 . Další detailnější snímek krystalu taveniny nacházející se na **Obr. 10**, který byl opět podroben analýze EDS jejíž výsledek je uveden na **Obr. 11** prokazuje také přítomnost atomů železa v krystalu taveniny.

Snímek na **Obr. 12** zobrazuje povlak na povrchu AZ31 po 10 min vyvaření v destilované vodě. Analýza EDS zobrazená na **Obr. 13** indikuje přítomnost stechiometrické sloučeniny MgF_2 a vylučuje přítomnost NaMgF_3 v takto upraveném povlaku.

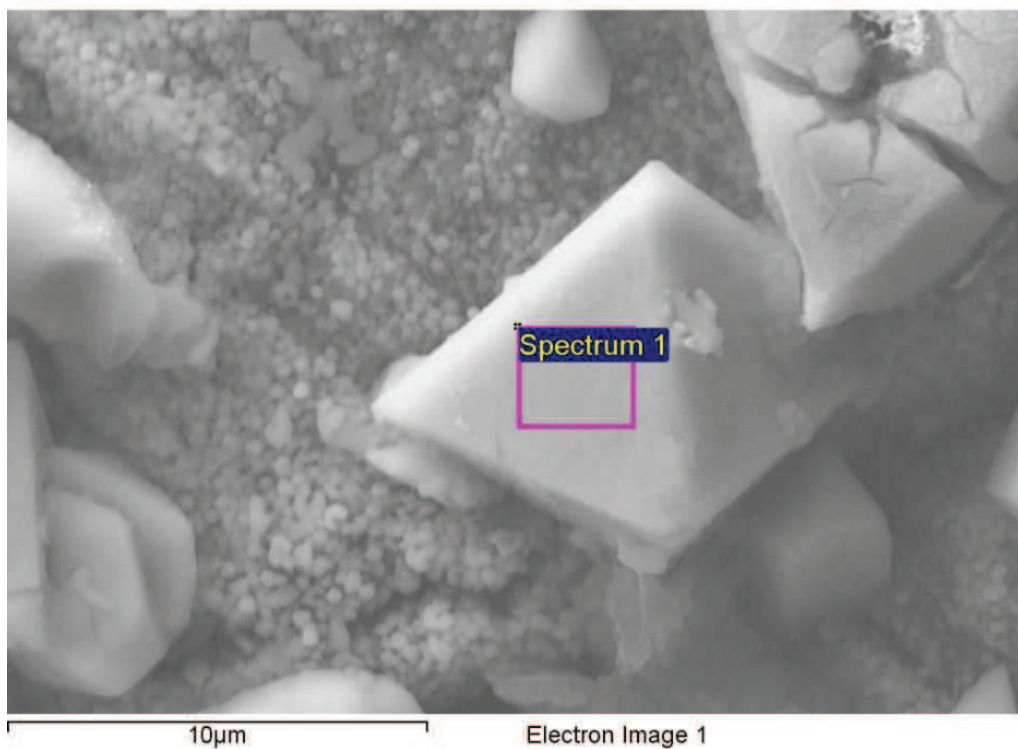
Řez povlakem pro stanovení průměrné tloušťky je zobrazen na snímku z LM, na **Obr. 14**. Tloušťka povlaku byla stanovena na $5 \pm 2 \text{ } \mu\text{m}$.



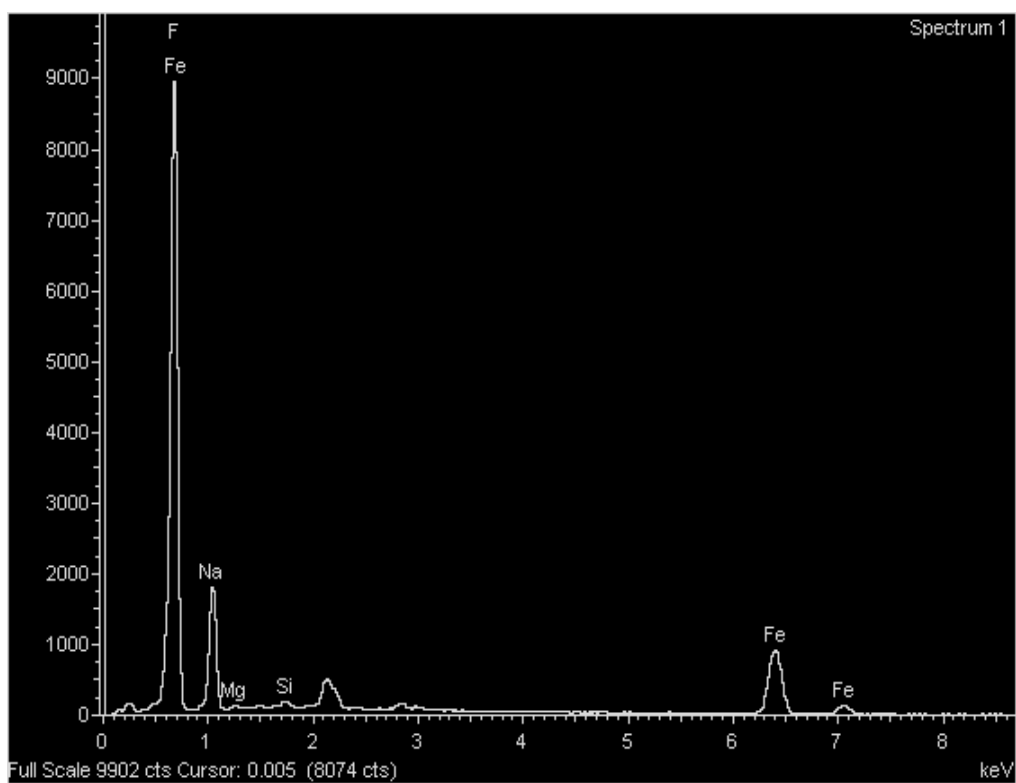
Obr. 8: Snímek (SEM, zvětšení 1 000x) povlaku na povrchu slitiny AZ31, polyedrická zrna na snímku jsou krystaly taveniny NaBF_4



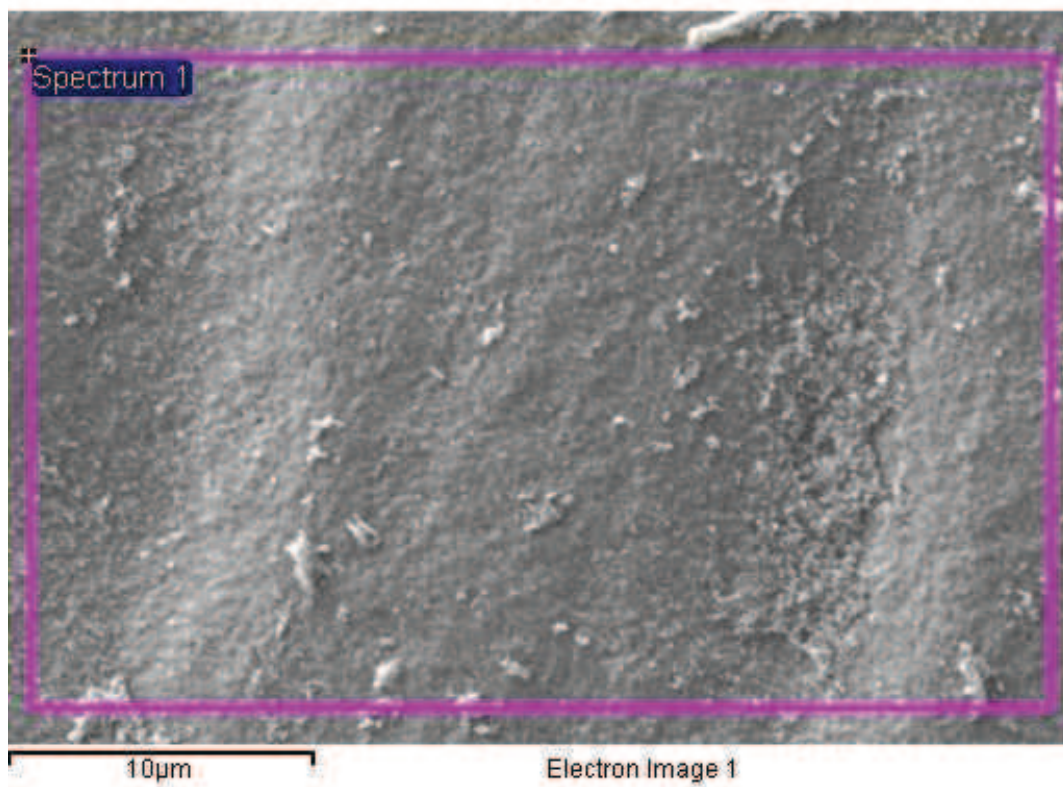
Obr. 9: Chemické složení: povlaku (spektrum č. 1), krystalu taveniny (spektrum č. 2)



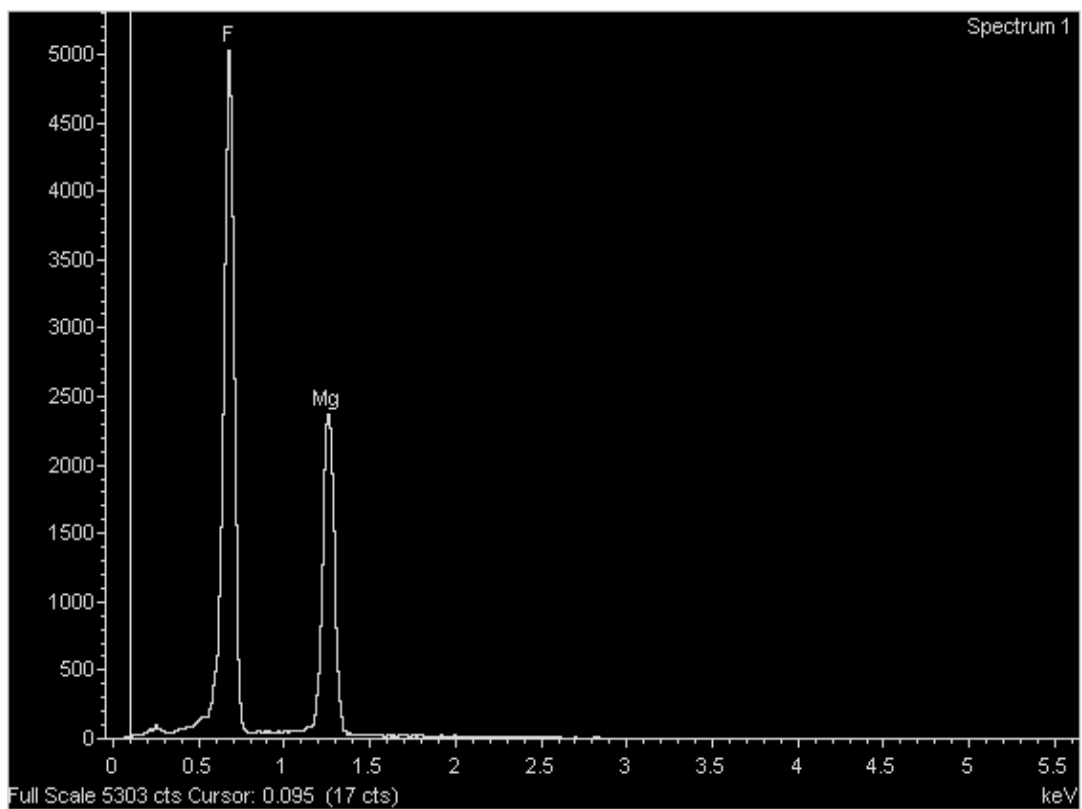
Obr. 10: Detailní snímek krystalu ze zbytku taveniny na povlaku, zvětšení 5 000x



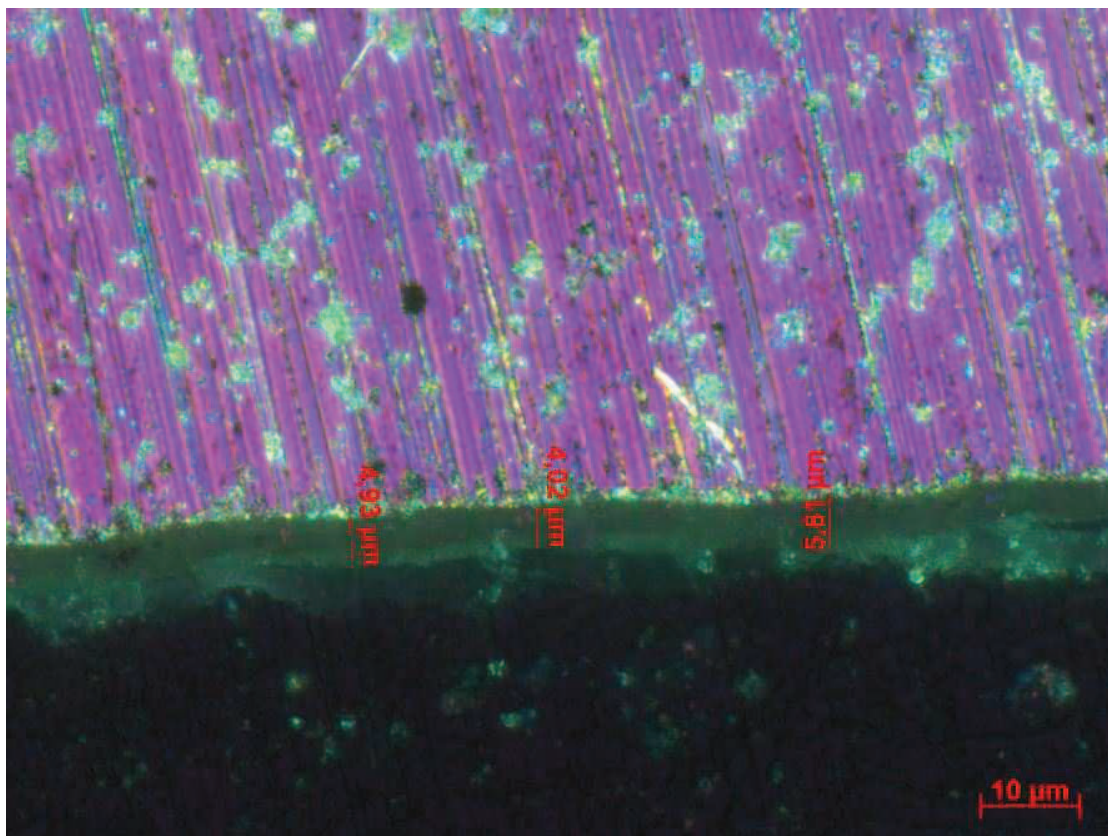
Obr. 11: Chemické složení zkoumaného krystalu



Obr. 12: Snímek (SEM) povlaku na vzorku AZ31 po vyvaření na 10 min v destilované vodě, zvětšení 3 000x



Obr. 13: EDS analýza povlaku na vzorku AZ31 po vyvaření v destilované vodě



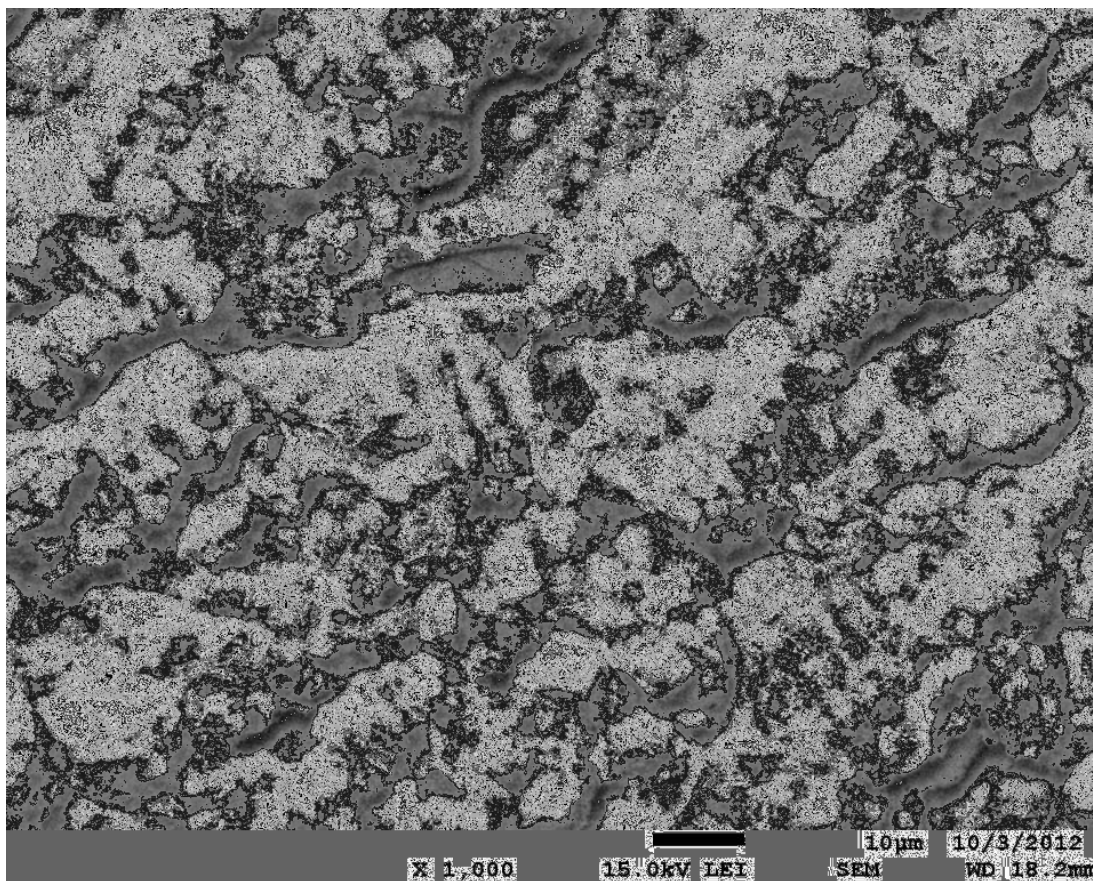
Obr. 14: Snímek (LM) na řezu povlakovaným povrchem slitiny AZ31, tmavá struktura je bakelit, zvětšení 1 250x, polarizační filtr

7.2 Výsledky korozních zkoušek

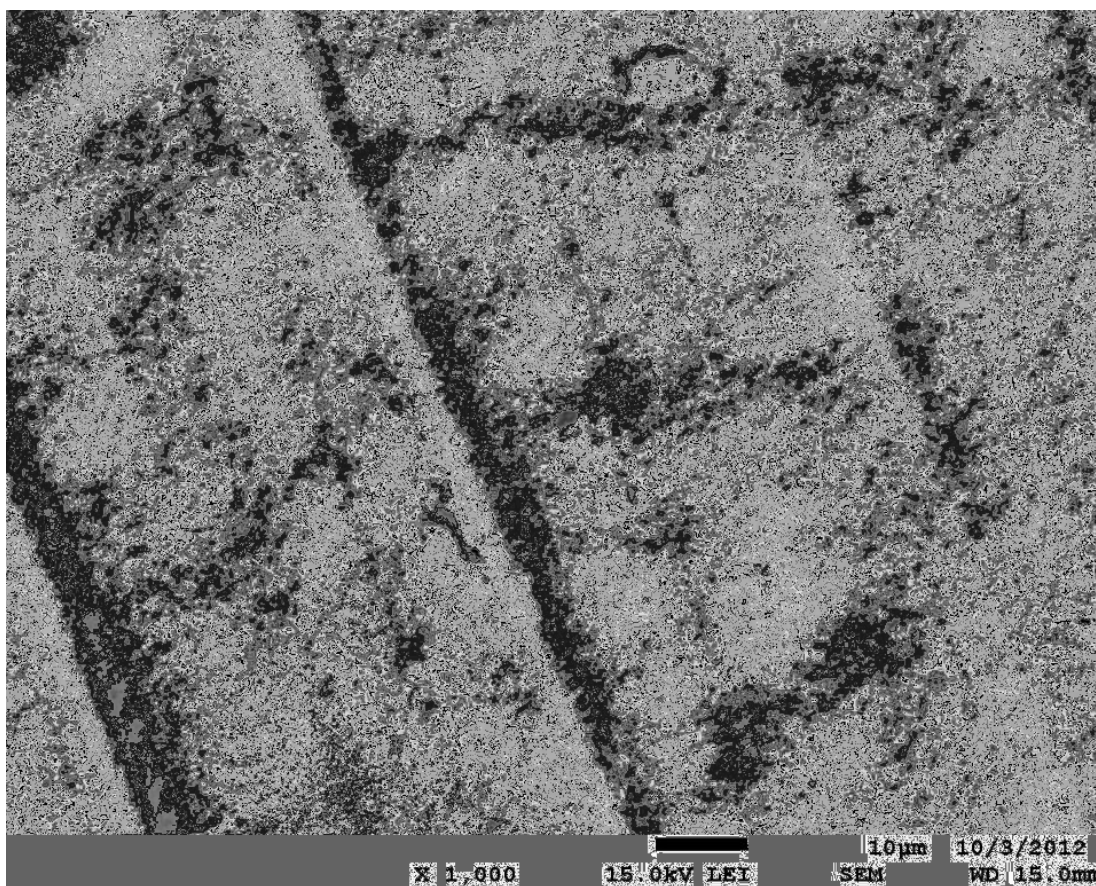
V této sekci jsou dokumentovány výsledky dlouhodobých ponorových korozních zkoušek v 3,0% NaCl a krátkodobého ponoru v 70% HNO₃. Výsledky chemicky ošetřených vzorků jsou konfrontovány s referenčními vzorky bez povlaku. Pro srovnání mezi zkušebními a povlakovanými vzorky byla vybrána doba expozice 8 hodin.

7.2.1 Vzorky po 8 hodinách expozice v NaCl

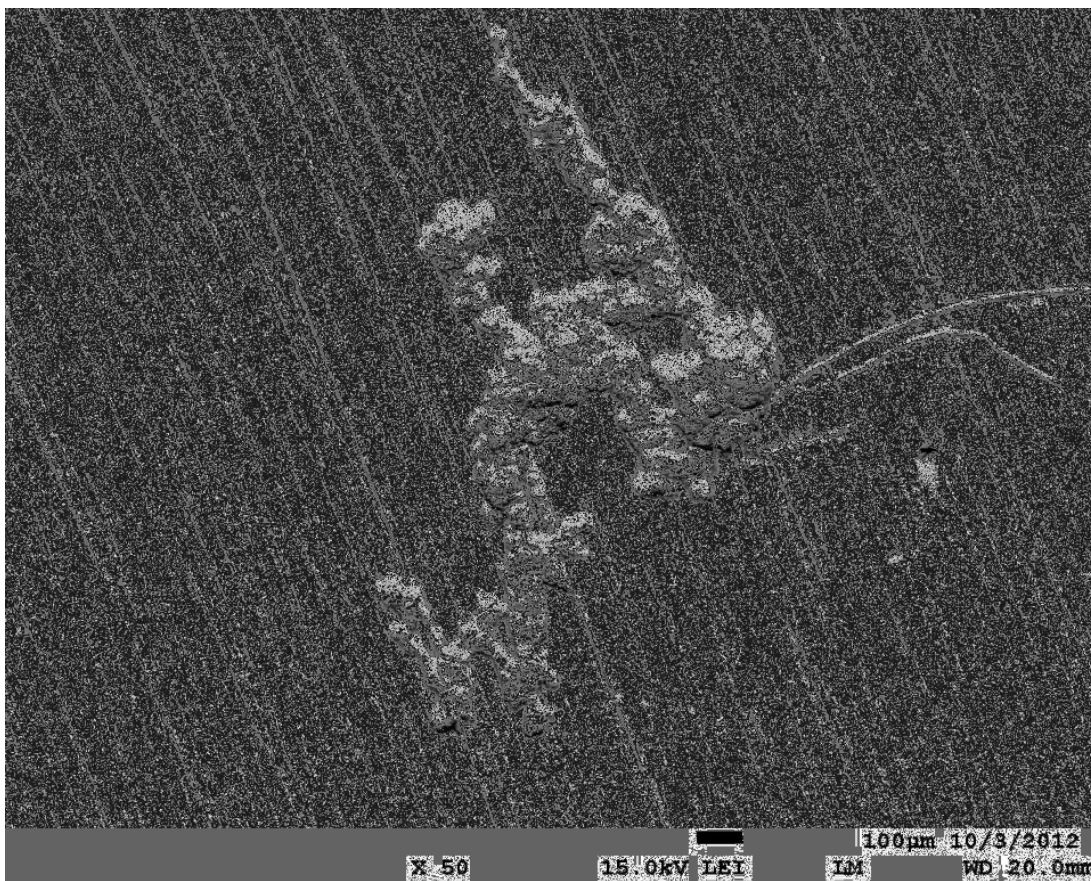
Neošetřené vzorky po 8 hodinách expozice vykazují souvislé korozní napadení povrchu. Na Obr. 15 jsou zobrazeny korozní produkty nalezené na povrchu. Naproti tomu na povrchu ošetřeného vzorku se nachází stále kompaktní vrstva povlaku MgF₂ i po této době jak je to vidět na Obr. 16. V rámci ponorových zkoušek byl pro 8 hod expozici nalezen ošetřený vzorek, kde bylo identifikováno korozní poškození, snímek ze SEM je uveden na Obr. 17.



Obr. 15: Snímek povrchu slitiny AZ31 po 8 hod expozice v 3,0% roztoku NaCl, zvětšení 1 000x



Obr. 16: Snímek povlaku na vzorku slitiny AZ31 po 8 hod expozici v 3,0% NaCl, zvětšení 1 000x



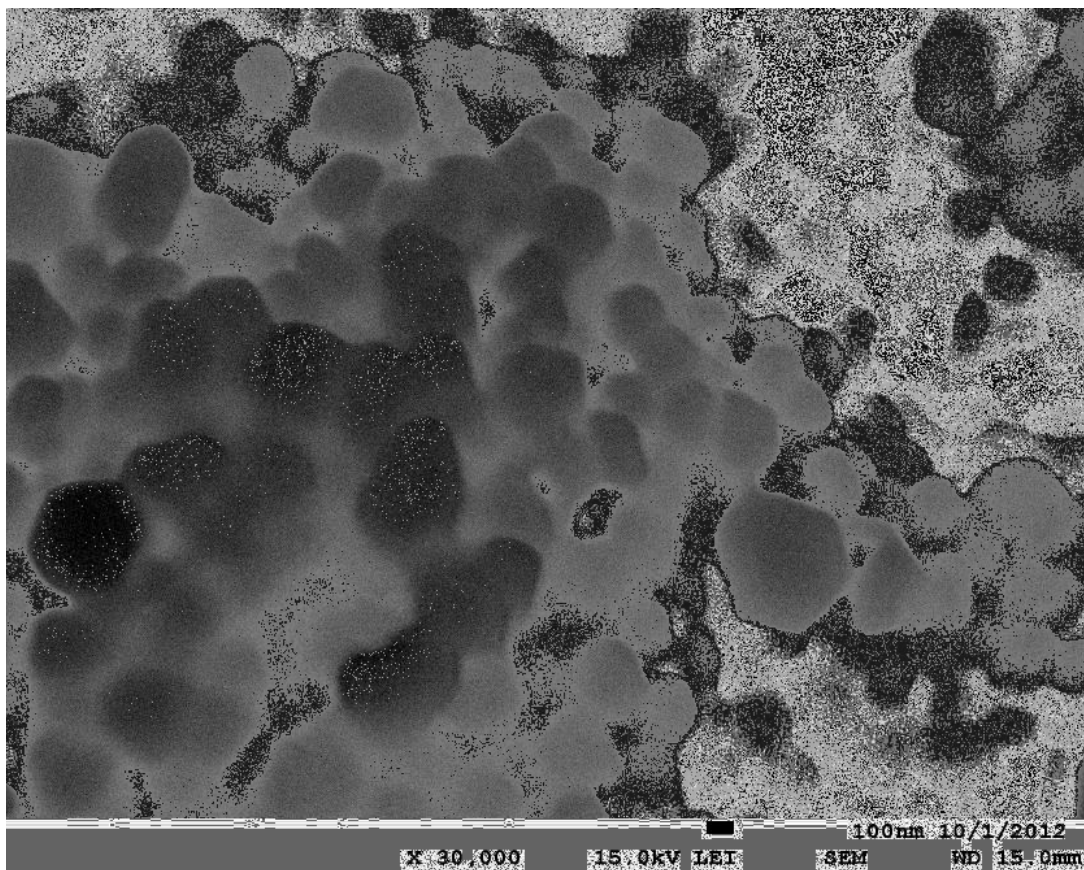
Obr. 17: Snímek (SEM) korozního poškození vzorky s povlakem 8 hod expozice v 3,0% NaCl, zvětšení 50x

7.2.2 Vzorek po krátkodobé expozici v HNO_3

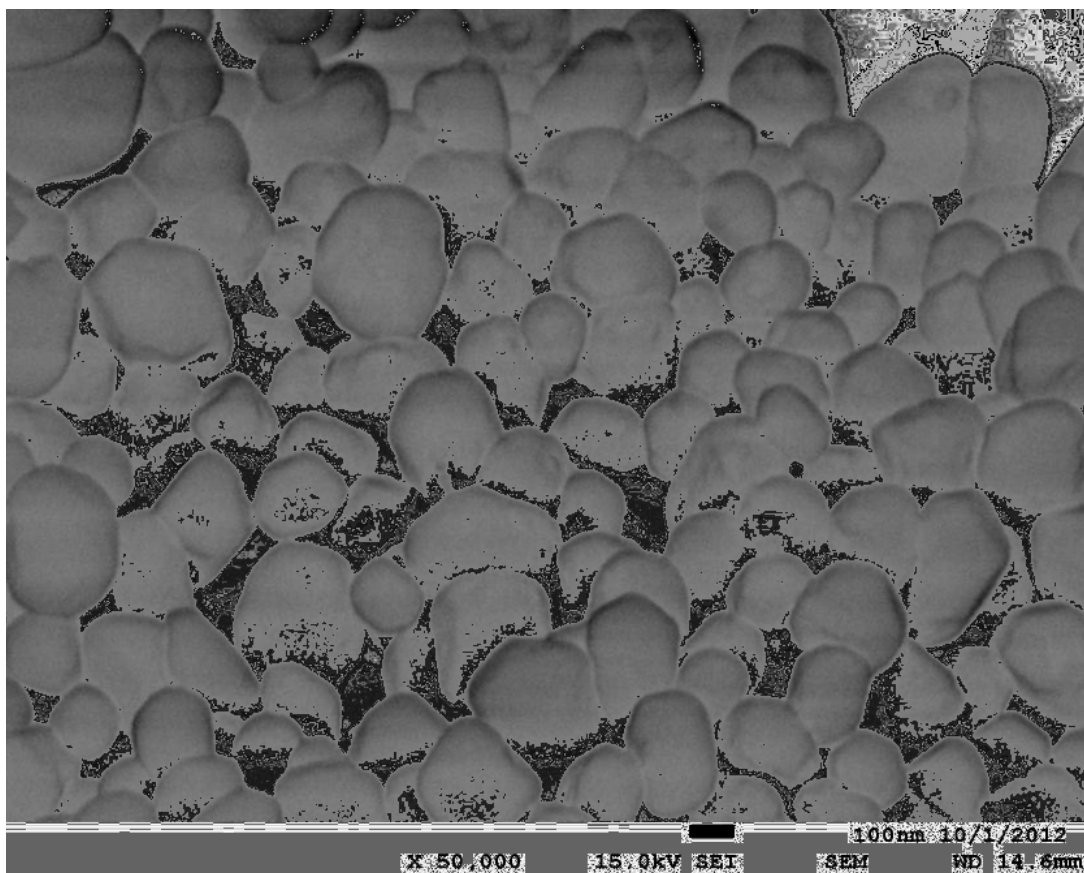
Po pěti minutách expozice v neazeotropní kyselině nejevil vzorek žádné známky reakce. Pro ověření reaktivity slitiny v tomto prostředí byl proveden následující důkaz. Umělým zásahem ostrou jehlou byla ještě při ponoru vytvořena rýha v povlaku. Vzorek se následně za bouřlivé reakce a masivního vývinu NO_2 během cca padesáti vteřin zcela rozpustil. Stav jeho povrchu tedy dokumentován.

7.3 Aplikace povlaku pro různé slitiny hořčíku

Možnosti ošetření vzorku totožným postupem bylo vyšetřeno u slitin AZ31 a AZ91. Porovnání získaných výsledků, vzorek slitiny AZ31 s povlakem je uveden na **Obr. 18** a vzorek slitiny AZ91 na **Obr. 19**. Nejsou zde patrné žádné morfologické a strukturní odlišnosti.



Obr. 18: Snímek fluoridového povlaku na slitině AZ31, zvětšení 30 000x



Obr. 19: Snímek fluoridového povlaku na slitině AZ91, zvětšení 50 000x

7.4 Sledování technologických parametrů

Dostupné literární zdroje [9] uvádějí pro uskutečnění procesu tvorby tohoto povlaku teplotu 723,15 K a atmosférický tlak. Doba přípravy povlaku za těchto podmínek byla 24 hodin. Tyto podmínky, avšak v kratší době expozice 2,5 hodiny byly použity a takto připravený povlak byl považován za výchozí pro porovnávání. Snahou bylo zkracovat dobu procesu a snižovat teplotu. Úspěšně byl daný povlak připraven opět při teplotách 430°C a 420 °C při 2,5 hodinách expozice. Podle našich poznatků dosavadního výzkumu v této práci je zatím toto nejnižší teplota, pro kterou lze garantovat kvalitu povlaku. Při tomto procesu docházelo vždy k vývoji bezbarvého korozivního plynu.

8 DISKUSE

8.1 Struktura a složení povlaku

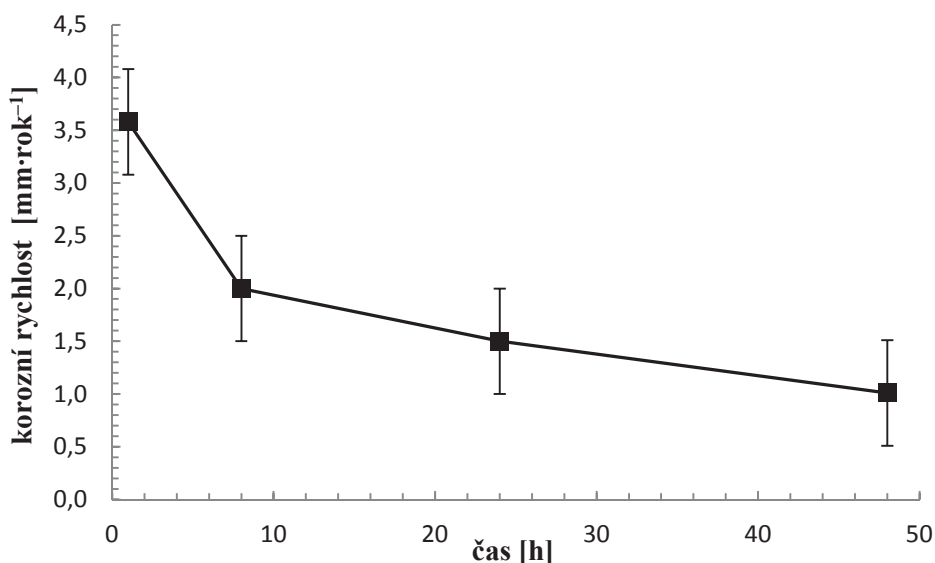
Zkoumaný povlak lze hodnotit jako kompaktní, pokrývající rovnoměrně celý povrch vzorku. Ve výsledcích nebyly zaznamenány žádné defekty ve struktuře povlaku po jeho syntéze. Podle analýzy je možno usoudit, že na povrchu vzniká vrstva stechiometrické sloučeniny NaMgF_3 . Tento podvojný fluorid vykazuje perovskitovou strukturu (tedy analogickou s minerálem perovskitem CaTiO_3). Z dostupných zdrojů [28,41] usuzují, že krystalizuje v orthorombické krystalografické soustavě.

Bylo zjištěno, že po vyvaření v destilované vodě dojde k odstranění této fáze a pod ní zůstane povlak tvořený jinou stechiometrickou sloučeninou MgF_2 s tetragonální krystalovou mřížkou. Mezi fázemi je tedy zřejmě inkohrentní rozhraní, čímž lze vysvětlit horší soudržnost mezi těmito dvěma fázemi a také soudržnost fáze NaMgF_3 k slitině. Protože fáze MgF_2 byla lokalizována pod NaMgF_3 naznačuje to, že jde o fázi primární a potom NaMgF_3 je fází sekundární vytvořenou až na vrstvě MgF_2 . Za uvedeného postupu bude tedy vždy vznikat povlak tvořený dvěma fázemi a to MgF_2 a NaMgF_3 .

Stanovená průměrná tloušťka povlaku MgF_2 je $5 \pm 2 \text{ } \mu\text{m}$. Tato hodnota je u tohoto typu povlaku dobrá.

8.2 Korozní zkoušky

Nejpodstatnějším výsledkem tohoto experimentu je potvrzení dobré korozní odolnosti povlaku na bázi MgF_2 . Při statických ponorových testech v 3,0% roztoku NaCl nebylo zaznamenáno s výjimkou jednoho případu (rozebráno dále) žádné korozní poškození v důsledku, kterého by došlo prasknutí nebo odloupení povlaku a napadení slitiny. Tento stav byl pozorován i po 48 hodinové expozici ošetřeného vzorku. Naopak u vzorků bez ošetření se známky korozního napadení objevili již po první hodině expozice. Po 8 hodinách bylo patrné rovnoměrné šíření koroze po povrchu vzorku, ale také vznikající hloubkové napadení. Dále pokračovala koroze klesající rychlostí, již při akumulaci korozních produktů na povrchu vzorku. Korozní rychlost nebyla stanovena u vzorků s povlakem vzhledem k potížím s odstraňováním korozních produktů. Běžný postup s vroucím 15% roztokem Cr_2O_3 s přídavkem Ag_2CrO_4 nevedl k cíli. Ani po 1 hodinovém vyvaření v destilované vodě nedošlo k odstranění povlaku. Tento problém v rámci této práce nebyl dále řešen. Graficky znázorněná korozní rychlost stanovená metodou hmotnostního úbytku pro nechráněnou slitinu AZ91 je na **Obr. 20**. Uvedená závislost postrádá typické ostré minimum korozní rychlosti pozorované v dříve publikovaných pracích, např. [42] po osmi hodinách. Ustálená korozní rychlost o hodnotě 2–3 mm/rok však naopak odpovídá těmto výsledkům velmi dobře. Vzhledem ke zmíněné ostrosti minima je dobře možné, že v tomto případě leží mezi jednou a osmi hodinami a tudíž nebylo experimentem zachyceno.



Obr. 20: Graf korozní rychlosti neošetřené slitiny

U jednoho vzorku, vystaveného 3,0% roztoku NaCl bylo nalezeno místo (obr. č. 16), ve kterém došlo narušení povlaku a vzniku korozního poškození. Pravděpodobným důvodem bylo mechanické poškození vytvořeného povlaku při manipulaci se vzorkem, což naznačují linie vedoucí od místa poškození.

Výborná korozní odolnost povlaku byla potvrzena i ve velmi agresivním prostředí 70% kyseliny dusičné. Vzorek nebyl po 1 minutě expozice poškozen korozním prostředím, které je jednak velmi kyselé a jednak silně oxidující. K pozitivním vlastnostem s významným vlivem na odolnost povlaku je jeho velmi špatná rozpustnost ve vodě. Tabulková rozpustnost MgF_2 je 0,013 g/100 ml [43]. Podle stejného zdroje je navíc jediným rozpouštědlem pro MgF_2 právě kyselina dusičná. Tato skutečnost a dále pozorování dobré rozpustnosti povlaku vytvořeného z roztoku HF dávají vzniknout hypotéze, že v případě MgF_2 závisí vlastnosti velmi silně na podmínkách vzniku a nevýsledné morfologii krystalů.

8.3 Porovnání povlaku na slitině AZ31 a AZ91

Tento povlak byl úspěšně aplikován na dvě slitiny AZ31 i AZ91. Přičemž, strukturně a morfologicky se nijak nelišil. Stejně bylo také chemické složení. Podle těchto poznatků lze konstatovat, že obsah legujících prvků v daném rozsahu (tzn. obsah u slitin AZ31 a AZ91) nemají zásadní vliv na kvalitu povlaku.

8.4 Technologické parametry

Stěžejním cílem práce bylo hledání optima z hlediska technologické (především energetické) náročnosti procesu se zachováním dobré kvality syntetizovaného povlaku. Pod pojmem kvalita je myšlen kompaktní povlak bez defektů s rovnoměrným pokrytím po celém povrchu, který je zároveň homogenní a bez obsahu nečistot. Tyto požadavky byly podle získaných výsledků splněny při různých teplotách až do teploty 420 °C. Principiálně je možno tento děj v tavenině uskutečnit již při teplotě 384 °C co je teplota tání eutektické směsi komplexní soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ a fluoridu sodného NaF. Ověření této možnosti jsme však dosud nestihli.

Jedná se o reakci peritektického typu (tuhá látka 1 + tavenina → tuhá látka 2). Je velmi pravděpodobné, že kinetika této reakce je z velké části řízena difuzí. To je jedno s možných

vysvětlení proč postup uvedený v literatuře [9] uvádí vyšší teplotu, než je pro tento proces nutné. Druhým faktorem, který by mohl být určujícím pro vysoké teploty procesu, by mohla být vysoká aktivační energie. V tom případě by však reakce pod určitou teplotou neprobíhala prakticky vůbec. Tento vliv je tedy přinejmenším na intervalu teplot 420 – 450°C velmi omezený nebo žádný.

Pro tuto práci je zásadní otázka korozní odolnosti. Ta se ukázala stejně dobrá u vzorků ošetřených při nižších teplotách jako i při teplotách uvedených v základním postupu.

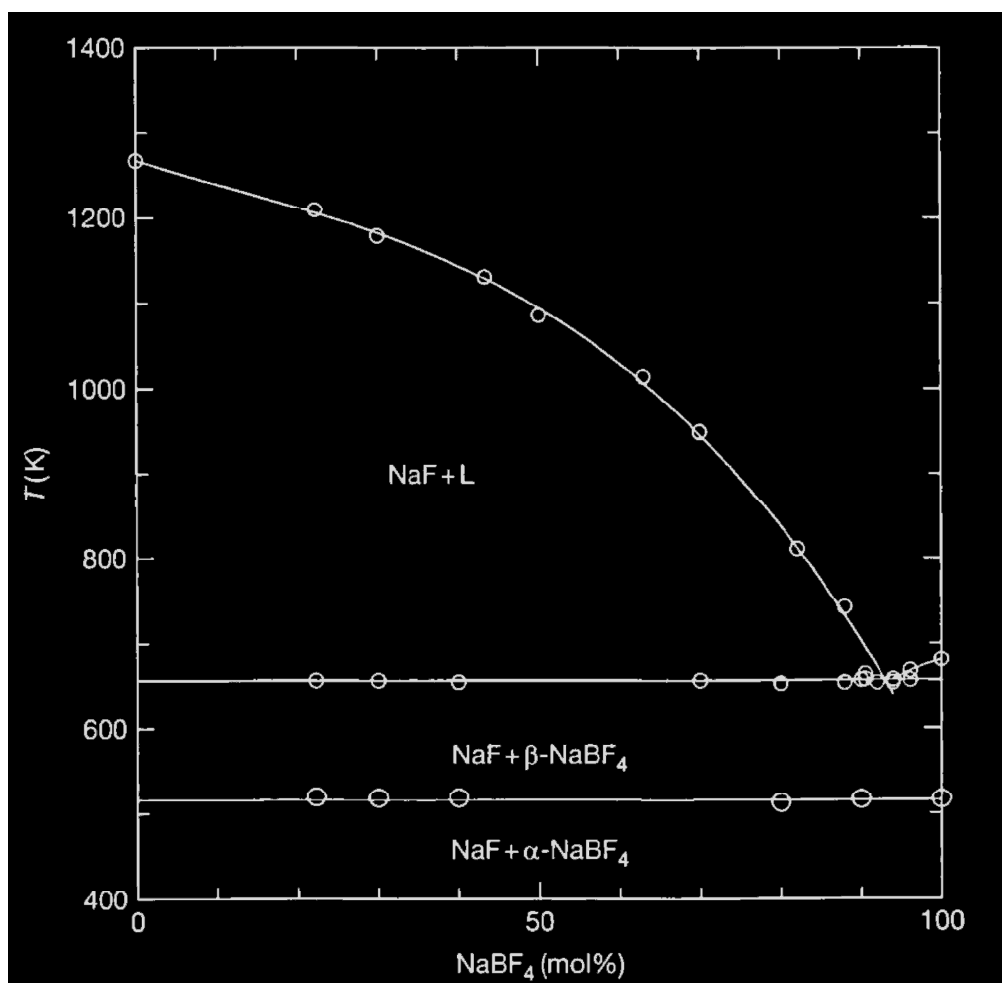
Co se týká obsahu nečistot (železo a zkrystalizovaná tavenina, viz kap. Struktura a složení povlaku) bude třeba zavést užit inertní reakční nádoby. S ohledem na počáteční stadia výzkumu nebyl dosud používán korundový kelímek. Po konstatování, že železo vstupuje do taveniny a tato navíc při ověřovacích pokusech nenapadala korund, bude přikročeno k užití tohoto materiálu.

Negativem procesu může být také unikající bezbarvý plyn. Hypoteticky může vznikat fluorid boritý BF_3 , což je bezbarvý toxický plyn. Toto tvrzení je možno opřít o dostupné literární údaje o chemické reaktivitě komplexní soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$, která se zahřátím rozkládá [44]. Rovnice rozkladu NaBF_4 má tvar:



Fluorid boritý dále hydrolyzuje za vzniku kyseliny borité (její anhydrid, oxid boritý, byl potvrzen ve ztuhlé tavenině po procesu) a fluorovodíku (naleptání skla v okolí kelímku). Tento problém by ve výrobě mohl být řešen vedením odpadních plynů do roztoku NaOH , případně přímo do suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s výhodou lépe zlikvidovatelných nerozpustných a relativně neškodných odpadů.

Rovnice (9.1) opět vede k domněnce o důležité roli difuze v tomto procesu. Jestli by vznikala tavenina, ve které se vyskytuje iontová sloučenina NaF bez uspořádání do stabilní krystalové mříže (teplota tání NaF je až 993 °C), je v tavenině dostatek volných aniontů F^- pro sycení povrchu hořčkové slitiny. Na Obr. 21 [45] je zobrazen fázový diagram systému NaF - NaBF_4 , podle kterého při teplotě 384 °C (teplota tání uvedená pro NaBF_4) vzniká eutektická směs o složení 8 mol. % NaF . K tomuto tvrzení existuje teorie [46], na základě které, lze vysvětlit i mechanismus reakce v tavenině. Pokud je potenciálně možná přítomnost atomů stejného druhu, které se mohou vyskytovat ve dvou oxidačních stavech (v uvažovaném případě Mg^0 a Mg^{2+}), pak existují podmínky pro vznik elektronové vodivosti. V takovém systému by byla zjištěna zvýšená elektrická vodivost s exponenciálním charakterem v závislosti na teplotě. To je zapříčiněno působením difuze. Pohyb se uskutečňuje *odskakovacím mechanismem*, charakterizovaným slabým pohybem ve vysokých teplotách. Nositeli náboje jsou v tomto případě tzv. *malé polarony*. Teorie rozeznává dva režimy tohoto mechanismu podle toho, zda k němu dochází v nižších nebo vysokých teplotách. Ještě jednou je potřeba zdůraznit, že uvedené skutečnosti jsou spíše myšlenkovým nástrojem konkrétního problému. Tyto hypotézy nebyly potvrzeny experimentálně, nicméně jde o zajímavou možnost k hlubšímu studiu a případnému zavedení kinetického popisu do chemicko-inženýrského procesu. Tato problematika zřejmě již přesahuje rozsah této práce.



Obr. 21: Fázový diagram systému NaF-NaBF₄ [45]

9 NÁVRHY DALŠÍCH PRACÍ

Zajímavé je použití k ovlivnění degradační rychlosti u implantátů, kardiovaskulárních stentů, kde se využilo povlaku na báze fluoridů. Vyplývá to z vlastností v literatuře dosti diskutované [31,33,35,37] tou je biokompatibilita vrstev MgF_2 .

Pro biodegradovatelné slitiny je další zajímavou kombinací pro přípravu anorganických povlaků například systém hydroxyapatit (HA) + MgF_2 [41].

V případě jiného než vnitřního humánního užití bude pro zlepšení dalších, zejména mechanických vlastností vhodné na tyto konverzní povlaky aplikovat další, např. polymerní vrstvy [26].

Podle dosavadního stavu výzkumu prozkoumaného v rešerši, výsledků diskuse v této práci a výzkumného zaměření pracoviště, ve kterém se tato práce vypracovala, navrhuje formou vysokoškolských kvalifikačních prací nebo výzkumných projektů rozvíjet následující témata.

1. Prozkoumat kinetické aspekty procesu syntézy fluoridových vrstev v tavenině NaBF_4 za účelem lepšího popisu procesu pro chemicko-inženýrské potřeby.
2. Vyzkoušet kombinaci konverzního povlaku a nanosené polymerní vrstvy pro zlepšení mechanických a korozních vlastností takto upraveného povrchu hořčíkové slitiny.
3. Výzkum v oblasti bioaktivity a stability povlaku v biologických prostředích, zejména u slitin na bázi Mg-Ca pro perspektivu uplatnění takto upravených slitin v biodegradovatelných implantátech.
4. Další alternativou k předchozímu bodu je výzkum v oblasti kompozitních vrstev, zejména HA/ MgF_2 , které představují biokompatibilní vrstvy.
5. Pokusit se stanovit mechanismus tohoto procesu a analyzovat vznikající produkty pomocí instrumentálních technik optických např. infračervená spektroskopie (infrared, IR), termických (differential thermal and thermogravimetric analysis, DTA/TG) nebo jejich kombinací, případně technikou vlnově disperzní spektroskopie (wave dispersive spectroscopy, WDS).
6. Zjistit do jaké míry lze aplikovat daný povlak na další slitiny hořčíku a jaká případná omezení se můžou vyskytnout při použití tohoto povlaku.

10 ZÁVĚRY

Na základě metody protikorozi ochrany hořčíkových slitin publikované v práci [9] byli provedeny experimenty za účelem kritického zhodnocení dosavadních výsledků, návrhu řešení pro vylepšení postupů a hlubšímu prozkoumání tohoto procesu. Pro konfrontaci výsledků této práce byla provedena důkladná rešerše z oblasti koroze a protikorozi ochrany hořčíkových slitin s důrazem na nejnovější poznatky.

Během experimentů byly modifikovány různé parametry procesu tvorby konverzního povlaku na zvolených materiálech, především teplota a čas. Pro vzájemné porovnávání získaných výsledků byly provedeny analýzy. Hlavním kritériem byla korozní odolnost, pro její vyhodnocení byly vykonány ponorové testy. Dále pak analýzy světelnou mikroskopií (LM), skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a energiově-disperzní spektroskopii (EDS). Souhrnně se za pomoci provedených analýz dospělo k následujícím závěrům:

- Bylo potvrzeno, že kromě naší skupiny a autorů [9,28] se popsané metodě žádný další výzkumný tým nevěnuje.
- Pro účely porovnatelnosti výsledků budou zajištěny buněčné linie UMR-106 a vzorky slitin na bázi Mg-Nd-Zn-Zr.
- Byl vytvořen povlak, jehož analýzou byla stanovena stechiometrická sloučenina NaMgF_3 . Po úpravě se podařilo tuto vrstvu odstranit a byla zjištěna další vrstva tvořená stechiometrickou sloučeninou MgF_2 .
- Vrstva NaMgF_3 je tedy sekundární vrstvou a MgF_2 se vytvořila jako primární vrstva na povrchu slitiny. Tloušťka primární vrstvy MgF_2 činila 5 μm .
- Připravený povlak byl po celém povrchu kompaktní a homogenní. Nevyskytovaly se na jeho povrchu defekty.
- Aplikací povlaku na vzorky došlo k významnému zvýšení korozní odolnosti. Ošetřené vzorky nebyly korozně poškozeny ani po 48 hod expozici v korozivním 3,0% roztoku NaCl. Povlak prokázal odolnost i ve velmi agresivním korozivním prostředí 70% kyseliny dusičné po krátkodobé expozici.
- Předpoklad aplikovatelnosti povlaku na různé slitiny hořčíku se u slitin AZ31 a AZ91 potvrdil. Na obou slitinách se podařilo úspěšně připravit povlak stejné kvality.
- Technologický proces povlakování se popsaným způsobem podařilo uskutečnit i při teplotě 420 °C, což je teplota podstatně nižší proti literárním údajům [9].
- Lze předpokládat podstatný vliv difuze na řízení tohoto procesu.

Na základě souhrnu závěrů lze konstatovat, že všechny vytýčené cíle práce byly splněny v plném rozsahu.

Literatura

1. DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloy and Mg – ad mixture binary systems*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2004, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
2. GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. 3. vyd. Nitra: ALFA, 1981
3. ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
4. GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s.794-1635. ISBN 80-854-2738-9.
5. American Society for Metals: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, ASM, Materials Park, OH, 1986, p. 106.
6. DONG, Hanwu, Shiwei XU, Lidong WANG, Shigeharu KAMADO a Limin WANG. Microstructures and Mechanical Properties of As-Cast and Hot-Rolled Mg-8.43Li-0.353Ymm (Y-riched mischmetal) Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2012, roč. 43, č. 2, s. 709-715 [cit. 2012-10-31]. ISSN 1073-5623.
7. *Materials Characterization*. 2012, roč. 69. ISSN 10445803.
8. BRASZCZYŃSKA-MALIK, K. N. *Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy*.
9. OHSE, T., H. TSUBAKINO a A. YAMAMOTO. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides: selected peer reviewed papers from the 2nd International Conference on Functional Manufacturing Technologies (ICFMT 2010), Aug. 6-9 2010, Harbin, Heilongjiang, China. *Materials Science Forum*. 2005, 475-479, s. 505-508. ISSN 1662-9752.
10. KAINER, K.U., P. BALA SRINIVASAN, C. BLAWERT a W. DIETZEL. Corrosion of magnesium alloys. *Shreir's Corrosion: Corrosion and Degradation of Engineering Materials*. 2010, s. 2011-2041
11. GHALI, Edward, Wolfgang DIETZEL a Karl-Ulrich KAINER. General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1992, roč. 13, č. 1, s. 7-23.
12. PARDO, A., M.C. MERINO, A.E. COY, R. ARRABAL, F. VIEJO a E. MATYKINA. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*. 2008, roč. 50, č. 3, s. 823-834. ISSN 0010938x.
13. LEI, Ting, Chun OUYANG, Wei TANG, Lian-Feng LI a Le-Shan ZHOU. Preparation of MgO coatings on magnesium alloys for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*. 2010, roč. 204, č. 23, s. 3798-3803. ISSN 02578972.
14. MATHIEU, S, C RAPIN, J STEINMETZ a P STEINMETZ. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2003, roč. 45, č. 12, s. 2741-2755. ISSN 0010938x.
15. PARDO, A., P. CASAJÚS, M. MOHEDANO, A.E. COY, F. VIEJO, B. TORRES a E. MATYKINA. Corrosion protection of Mg/Al alloys by thermal sprayed aluminium coatings. *Applied Surface Science*. 2009, roč. 255, č. 15, s. 6968-6977. ISSN 01694332.

16. POŘICKÝ, V. *Hodnocení koroze u vybraných typů hořčíkových slitin*. Brno, 2009. 64 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství.
17. SONG, Ed. by Guang-Ling. *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead. ISBN 978-085-7091-413.
18. *ASM Handbook*, Vol 13, *Corrosion*, ASM International, fourth printing J.R. Davised, Metals Park, Ohio 1992.
19. CHOUDHARY, Lokesh a R.K. SINGH RAMAN. Mechanical integrity of magnesium alloys in a physiological environment: Slow strain rate testing based study. *Engineering Fracture Mechanics*. 2012, s. ISSN 00137944.
20. UEMATSU, Yoshihiko, Toshifumi KAKIUCHI a Masaki NAKAJIMA. Stress corrosion cracking behavior of the wrought magnesium alloy AZ31 under controlled cathodic potentials. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, roč. 531, s. 171-177. ISSN 09215093.
21. WINZER, N., A. ATRENS, W. DIETZEL, V.S. RAJA, G. SONG a K.U. KAINER. Characterisation of stress corrosion cracking (SCC) of Mg–Al alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, vol. 488, 1-2, s. 339-351.
22. CHOVANCOVÁ, M., P. FELLNER, E. ŠPIRK, I. HUDEC, M. ZEMANOVÁ a J. HÍVEŠ. *Základy korózie kovov a povrchovej úpravy materiálov*. Bratislava: STU, 2010. Vysokoškolských učebníc. ISBN 978-80-227-3378-6.
23. DRÁBIKOVÁ, Juliána. *Perspektivní povrchové úpravy hořčíkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012. 56 l.
24. CHIU, K.Y., M.H. WONG, F.T. CHENG a H.C. MAN. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 202, issue 3, s. 590-598.
25. DA CONCEICAO, T.F., N. SCHARNAGL, C. BLAWERT, W. DIETZEL a K.U. KAINER. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour. *Thin Solid Films*. 2010, roč. 518, č. 18, s. 5209-5218. ISSN 00406090.
26. YAN, Tingting, Lili TAN, Dangsheng XIONG, Xinjie LIU, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*. 2010, vol. 30, issue 5, s. 740-748.
27. LI, Jian-zhong, Jiu-gui HUANG, Yan-wen TIAN, Chang-sheng LIU, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, vol. 19, issue 1, s. 50-54.
28. YAMAMOTO, A., T. TERAWAKI, H. TSUBAKINO, Chang-sheng LIU, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Microstructures and Corrosion Properties on Fluoride Treated Magnesium Alloy. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2008, vol. 49, issue 5, s. 1042-1047.
29. PEREDA, M.D., C. ALONSO, L. BURGOS-ASPERILLA, J.A. DEL VALLE, O.A. RUANO, P. PEREZ a M.A. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE. Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia*. 2010, vol. 6, issue 5, s. 1772-1782.

30. PEREDA, M.D., C. ALONSO, M. GAMERO, J.A. DEL VALLE a M. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE. Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level. *Materials Science and Engineering: C*. 2011, vol. 31, issue 5, s. 858-865.
31. ALONSO, C., J.A. DEL VALLE, M. GAMERO a M. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE. Do phosphate ions affect the biodegradation rate of fluoride-treated Mg?. *Materials Letters*. 2012, vol. 68, s. 149-152.
32. VIRTANEN, Sannakaisa. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering: B*. 2011, vol. 176, issue 20, s. 1600-1608.
33. EL-TAIB HEAKAL, F., N.S. TANTAWY a O.S. SHEHATA. Impact of chloride and fluoride additions on surface reactivity and passivity of AM60 magnesium alloy in buffer solution. *Corrosion Science*. 2012, vol. 64, s. 153-163.
34. GRILLO, C.A., F. ALVAREZ a M.A. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE. Biological effects of magnesium particles degradation on UMR-106 cell line: Influence of fluoride treatments. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011, vol. 88, issue 1, s. 471-476.
35. MAO, Lin, Guangyin YUAN, Jialin NIU, Yang ZONG a Wenjiang DING. In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, vol. 33, issue 1, s. 242-250.
36. HU, Junying, Qing LI, Xiankang ZHONG, Longqin LI a Liang ZHANG. Organic coatings silane-based for AZ91D magnesium alloy. *Thin Solid Films*. 2010, roč. 519, č. 4, s. 1361-1366. ISSN 00406090.
37. CHEN, Xiao-ming, Guang-yu LI a Jian-she LIAN. Organic-magnesium complex conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, č. 20, s. 643-647.
38. BRUSCIOTTI, Fabiola, Darya V. SNIHIROVA, Huibin XUE, M. Fatima MONTEMOR, Svetlana V. LAMAKA a Mario G.S. FERREIRA. Hybrid epoxy silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*. 2013, roč. 67, č. 20, s. 82-90. ISSN 0010938x.
39. ISHIZAKI, Takahiro, Junko HIEDA, Nagahiro SAITO, Naobumi SAITO, Osamu TAKAI a Mario G.S. FERREIRA. Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Electrochimica Acta*. 2010, roč. 55, č. 23, s. 7094-7101. ISSN 00134686.
40. BAKHSHESHI-RAD, H.R., M.H. IDRIS, M.R. ABDUL-KADIR, Naobumi SAITO, Osamu TAKAI a Mario G.S. FERREIRA. Synthesis and in vitro degradation evaluation of the nano-HA/MgF₂ and DCPD/MgF₂ composite coating on biodegradable Mg-Ca-Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2013, roč. 55, č. 23, s. -. ISSN 02578972.
41. *American Mineralogist*. 2005-10-01, roč. 90, č. 10. ISSN 0003-004x. Dostupné z: <http://ammin.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/am.2005.1708>

42. TKACZ, Jakub. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů: Reactivity and controll of properties of metallic materials*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2010. 71 l.
43. BŘEZINA, František, Jiří MOLLIN, Richard PASTOREK a Zdeněk ŠINDELÁŘ. *Chemické tabulky anorganických sloučenin*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1986, 344 s.
44. LEWIS, Richard J. *Hazardous chemicals desk reference*. 6th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, c2008, xx, 1953 p. ISBN 04-701-8024-2.
45. BENEŠ, O. a R.J.M. KONINGS. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009, vol. 130, issue 1, s. 22-29.
46. DANĚK, Vladimír. *Physico-chemical analysis of molten electrolytes*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. ISBN 978-044-4521-163.

SEZNAM SYMBOLŮ

Al-TS	tepelně stříkaný hliníkový povlak
Al-TS + CP	úprava slitiny s tepelně stříkaným Al povlakem lisováním za studena
APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
APTMS	3-aminopropyltrimethoxysilan
ASTM	americká společnost pro testování materiálů
CT	kompaktní napětí
CVD	metoda napařování na povrch z chemickou reakcí
DTA/TG	simultánní diferenciální termická a termogravimetrická analýza
ED	elektrochemická depozice
EDS	energieově-disperzní spektroskopie
EDX	energieově-disperzní spektroskopie
GPTMS	(3-glycidopropyl)trimethoxysilanu
HA	hydroxyapatit
HCP	nejtěsnější hexagonální uspořádání mřížky
HE	vodíková křehkost
IR	infračervená spektroskopie
LM	světelná mikroskopie
MPECVD	mikrovlnné plazmaticky rozšířené chemické napařování
OMCC	organo-hořečnatý komplexní konverzní povlak
PAN	polyakrylonitril
PEI	polyethylenimin
PVD	metoda fyzikálního napařování na povrch
PVDF	polyvinylidenfluorid
RE	kovy vzácných zemin
SBF	roztok simulovaných tělních tekutin
SCC	korozní praskání pod napětím
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SSRT	zátěžová zkouška pomalých deformačních rychlostí
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TMSPh	tris(trimethylsilyl)fosfát
WDS	vlnově-disperzní spektroskopie
XPS	röntgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	röntgenová difrakční analýza

Příloha 1

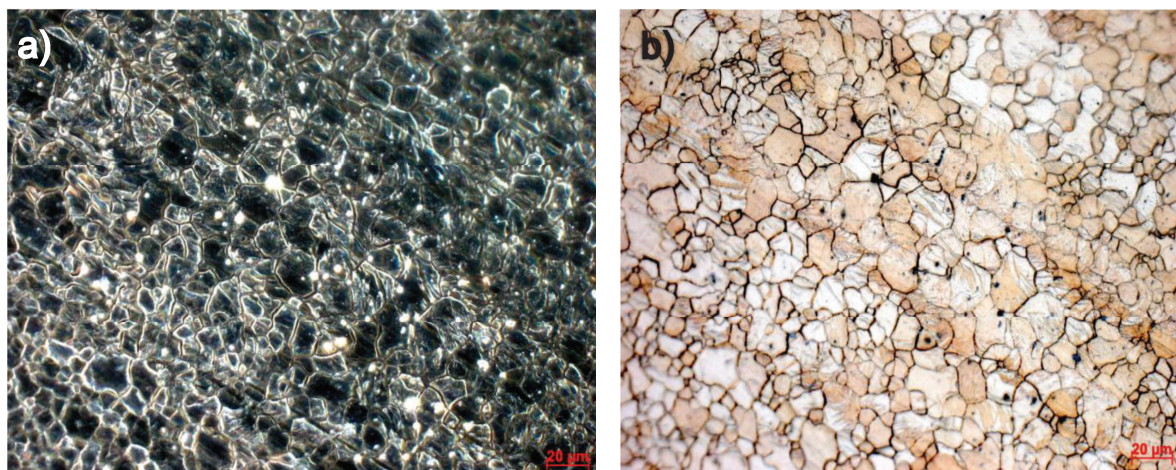
Tab. 3: Chemické složení vybraných slitin hořčíku v hm.% [10]

označení slitiny	Al	Zn	Mn	Zr	Ag	Th	Si	Y	RE	Jiné
<i>slitiny připravené vysokotlakým litím</i>										
AE42	4,0		0,10						2,5	
AJ52x	5,0									1,95 Sr
AJ62x	6,0									2,40 Sr
AJ62Lx	6,15									1,90 Sr
AM50A	4,9		0,26							
AM60A	6,0		0,13							
AS21	2,2		0,10				1,0			
AS41A	4,2		0,20				1,0			
AZ91D	8,7	0,7	0,13							
<i>slitiny připravené gravitačním litím a litím do písku</i>										
AM100A	10,0		0,10							
AZ63A	6,0	3,0	0,15							
AZ81A	7,6	0,7	0,13							
AZ91E	8,7	0,7	0,13							
AZ92A	9,0	2,0	0,10							
EQ21A				0,7					2,1 Di	
EZ33A		2,7		0,6					3,3	
HK31A				0,7			3,3			
HZ32A		2,1		0,7			3,3			
K1A				0,7						
QE22A				0,7	2,5				2,1 Di	
QH21A				0,7	2,5		1,0		1,0 Di	
WE43A				0,7				4,0	3,4	
WE54A				0,7				5,2	3,0	
ZC63A		6,0	0,25							2,7 Cu
ZE41A		4,2		0,7					1,2	
ZR63A		5,8		0,7					2,6	
ZH62A		5,7		0,7			1,8			
ZK51A		4,6		0,7						
ZK61A		6,0		0,7						
<i>tvářené slitiny</i>										
AZ10A	1,2	0,4	0,20							
AZ31B	3,0	1,0	0,20							
AZ61A	6,5	1,0	0,15							
AZ80A	8,5	0,5	0,12							
ZC71		6,5	0,50							1,25 Cu
ZK21A		2,3		0,45						
ZK31		3,0		0,6						
ZK40A		4,0		0,45						
ZK60A		5,5		0,45						
ZK61A		6,0		0,7						
ZM21		2,0	0,50							

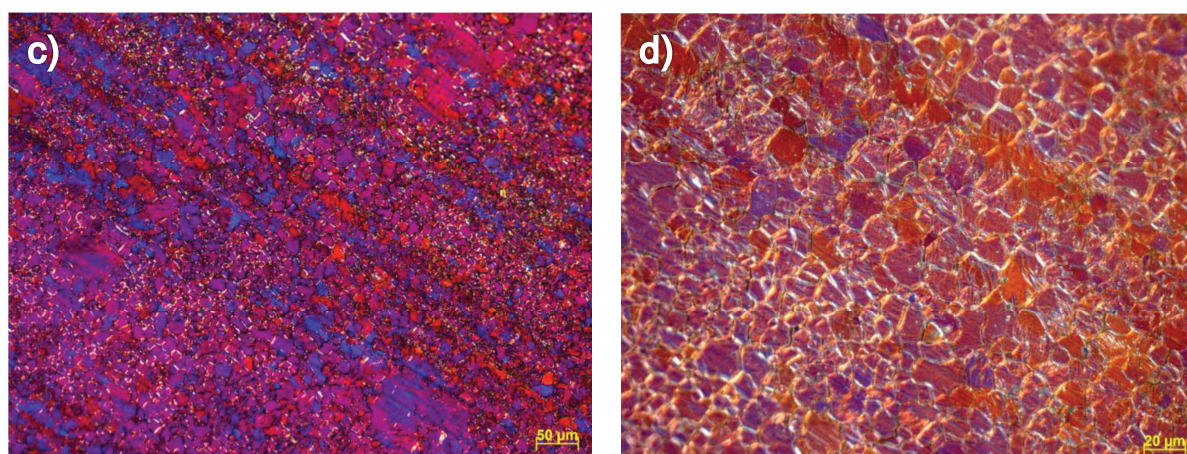
Tab. 4: Chemické složení komerčně vyráběných slitin AZ91 [23]

Slitina Prvek	AZ91A	AZ91B	AZ91C	AZ91D	AZ91E
Al	8,3 – 9,7	8,3 – 9,7	8,1 – 9,3	8,3 – 9,7	8,1 – 9,3
Mn	0,13<	0,13<	0,13<	0,15<	0,17 – 0,35
Zn	0,35 – 1,0	0,35 – 1,0	0,40 – 1,0	0,35 – 1,0	0,40 – 1,0
Si	<0,50	<0,50	<0,30	<0,10	<0,20
Cu	<0,10	<0,35	<0,10	<0,030	<0,015
Ni	<0,03	<0,03	<0,01	<0,002	<0,001
Fe	-	-	-	<0,005	<0,005
Ostatní	<0,3	<0,3	<0,3	-	<0,3

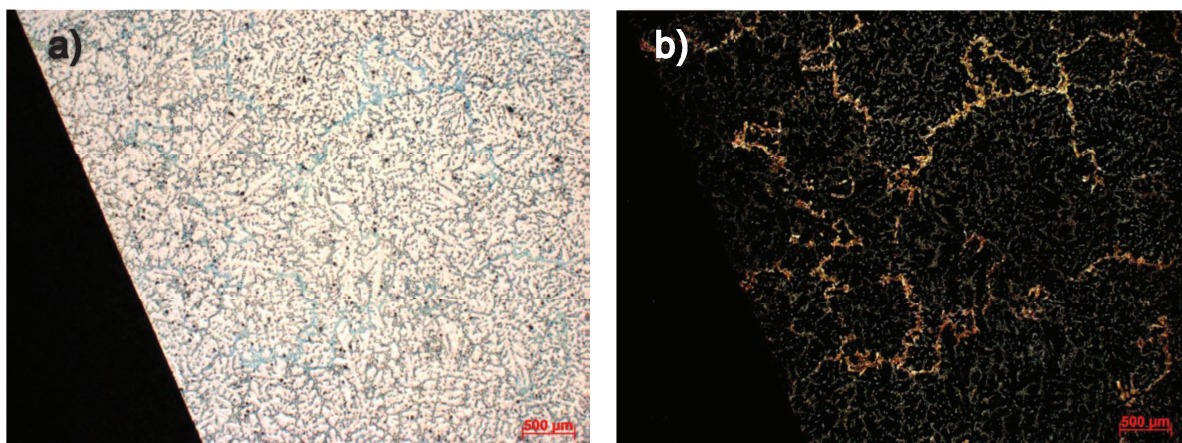
Příloha 2



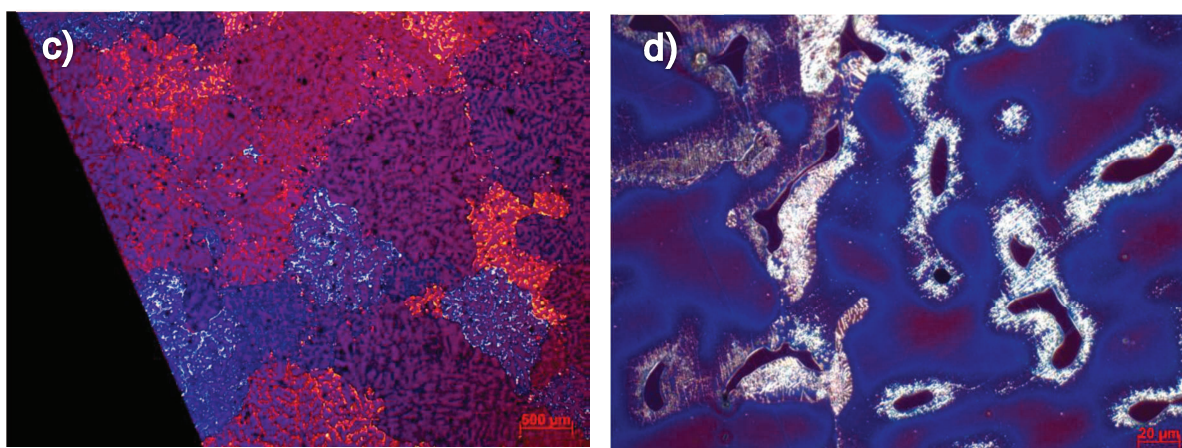
Obr. 22: Vzorky slitiny AZ31 po naleptání pozorované pod LM se zvětšením 500x, a) v tmavém poli b) ve světlém poli



Obr. 23: Vzorky slitiny AZ31 po naleptání pozorované pod LM v polarizovaném světle, c) zvětšení 200x d) zvětšení 500x



Obr. 24: Vzorky slitiny AZ91 po naleptání pod LM se zvětšením 25x, a) ve světlém poli
b) v tmavém poli



Obr. 25: Vzorky slitiny AZ91 po naleptání pozorované pod LM v polarizovaném světle ,
c) zvětšení 25x d) zvětšení 500x